

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-249477

(43) 公開日 平成9年(1997)9月22日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 5 G 3/00	1 0 3	2115-4H	C 0 5 G 3/00	1 0 3
C 0 5 C 9/00		2115-4H	C 0 5 C 9/00	A
C 0 9 D 167/02	PLD		C 0 9 D 167/02	PLD

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-57542

(22) 出願日 平成8年(1996)3月14日

(71) 出願人 000246402

有機質肥料生物活性利用技術研究組合  
東京都北区西ヶ原1丁目26番3号

(72) 発明者 斎藤 久登

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 宮崎 景子

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 原田 靖之

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 崩壊性皮膜被覆粒状肥料

(57) 【要約】

【課題】 皮膜が土中で崩壊し実質的に皮膜による環境汚染の心配が無く、且つ溶出制御性が良好な崩壊性皮膜被覆粒状肥料を提供する。

【解決手段】 粒状肥料の表面を、(I)式で表される脂肪族ヒドロキシカルボン酸単位0.02~30モル%、(II)式で表される脂肪族ジオール単位35~49.99モル%、および(III)式で表される脂肪族ジカルボン酸単位35~49.99モル%からなり、かつ、数平均分子量が1万~30万の脂肪族ポリエステル樹脂を有効成分とする崩壊性皮膜で被覆してなる崩壊性皮膜被覆粒状肥料。

【化1】 (I)  $-O-R_1-CO-$  (式中、 $R_1$  は2価の脂肪族炭化水素基)

(II)  $-O-R_2-O-$  (式中、 $R_2$  は2価の脂肪族炭化水素基)

(III)  $-OC-R_3-CO-$  (式中、 $R_3$  は直接結合または2価の脂肪族炭化水素基)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒状肥料の表面を、下記(I)式で表される脂肪族ヒドロキシカルボン酸単位0.02~30モル%、下記(II)式で表される脂肪族ジオール単位35~49.99モル%、および下記(III)式で表される脂肪族ジカルボン酸単位35~49.99モル%からなり、かつ、数平均分子量が1万~30万の脂肪族ポリエステル樹脂を有効成分とする崩壊性皮膜で被覆してなる崩壊性皮膜被覆粒状肥料。

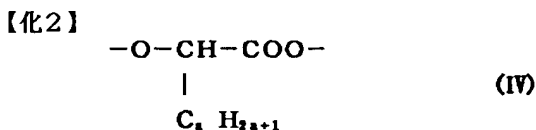
【化1】 (I)  $-O-R_1-CO-$  (式中、 $R_1$  は2価の脂肪族炭化水素基)

(II)  $-O-R_2-O-$  (式中、 $R_2$  は2価の脂肪族炭化水素基)

(III)  $-OC-R_3-CO-$  (式中、 $R_3$  は直接結合または2価の脂肪族炭化水素基)

【請求項2】 前記(II)式における $-R_2-$ が $-(CH_2)_n-$  ( $n$ は2~10の整数)または2価の脂環式炭化水素基であり、前記(III)式における $-R_3-$ が $-(CH_2)_m-$  ( $m$ は0~10の整数)であることを特徴とする、請求項1に記載の崩壊性皮膜被覆粒状肥料。

【請求項3】 前記(I)式の脂肪族ヒドロキシカルボン酸単位が、下式で表わされることを特徴とする請求項1ないし2に記載の崩壊性皮膜被覆粒状肥料。



(ここで、 $a$ は0または1~20の整数を表わす。)

【請求項4】 (I)式の単位が乳酸、(II)式の単位が1,4-ブタンジオール、(III)式の単位が、コハク酸、またはコハク酸とアジピン酸の混合物に由来することを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂を有効成分とする請求項1ないし3に記載の崩壊性皮膜被覆粒状肥料。

【請求項5】 脂肪族ポリエステル樹脂がゲルマニウム化合物からなる触媒の存在下、脂肪族ジオールおよび脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体並びに脂肪族ジカルボン酸成分100モルに対し0.04~60モルの脂肪族ヒドロキシカルボン酸を共重合して得られる脂肪族ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1ないし4に記載の崩壊性皮膜被覆粒状肥料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は崩壊性皮膜で被覆された粒状肥料に関する。更に詳しくは、本発明は、土中に肥料成分が溶出制御されると同時に、皮膜内の脂肪族ポリエステル成分が微生物分解を受けて、皮膜が崩壊する被覆粒状肥料に関する。

## 【0002】

【従来技術とその問題点】 土壌中に施肥された肥料成分の溶出を物理的に制御するために、粒状肥料の表面を溶

2

出速度調節剤を含有した皮膜で被覆する検討が広く実施されて来た。特に、特開昭50-99,858、特公昭60-3,040、特公昭60-37,074に開示された、皮膜材としてポリオレフィン樹脂等を用いた被覆肥料の製造法は実用化迄に至っている。

【0003】 しかしながら、近年、皮膜の非崩壊性による環境負荷を懸念する声が上がっている。そこで、エチレン・一酸化炭素共重合体(特公平2-23,516)又はエチレン・酢酸ビニル・一酸化炭素共重合体(特公平2-23,515)を使用することで光分解による皮膜の崩壊性付与が提案されたが、土中ではそのメカニズムが作用しないため実質的な効果は無かった。

【0004】 また、特開平7-315,976では脂肪族ジカルボン酸およびグリコール成分からなる脂肪族ポリエステルを有効成分とする皮膜で被覆してなる被覆肥料が提案されているか、通常このような脂肪族ポリエステルを得るには、高温、高真空下で長時間脱グリコール反応を行わなければならない、得られる脂肪族ポリエステルには着色や製造コストが高いといった問題があった。さらにジカルボン酸とグリコールからなる脂肪族ポリエステルでは、ジカルボン酸またはグリコールを選択することにより、生分解速度や溶出制御性をコントロールすることが可能ではあるが、実際には耐熱性、機械的特性などの樹脂としての性能を考慮した場合、使用可能なジカルボン酸およびグリコールは自ずと限定されると言わざるをえない。例えば特開平7-315,976の実施例で提示されている、エチレングリコール・アジピン酸共縮合体、プロピレングリコール・コハク酸共重合体では、融点がそれぞれ63℃、43℃と低いため、夏期であれば肥料の流通段階で融着が起り得る温度であり、耐熱性という点で問題がある。また、肥料被覆時において、樹脂同士の融着が起り、流動性が悪化するなど、製造上の問題があった。従来提案されている崩壊性皮膜被覆粒状肥料は性能又は価格等の面で実用化迄至っていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、皮膜が土中で崩壊し実質的に皮膜による環境汚染の心配が無く、且つ溶出制御性が良好な崩壊性皮膜被覆粒状肥料を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題は、粒状肥料の表面を、下記(I)式で表される脂肪族ヒドロキシカルボン酸単位0.02~30モル%、下記(II)式で表される脂肪族ジオール単位35~49.99モル%、および下記(III)式で表される脂肪族ジカルボン酸単位35~49.99モル%からなる脂肪族ポリエステル樹脂を有効成分とする崩壊性皮膜で被覆してなる崩壊性皮膜被覆粒状肥料を以て解決される。

## 【0007】

50

【化3】(I)  $-O-R_1-CO-$  (式中、 $R_1$  は2価の脂肪族炭化水素基)

(II)  $-O-R_2-O-$  (式中、 $R_2$  は2価の脂肪族炭化水素基)

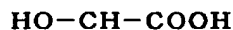
(III)  $-OC-R_3-CO-$  (式中、 $R_3$  は直接結合または2価の脂肪族炭化水素基)

【0008】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、微生物分解性の脂肪族ポリエステルを皮膚の有効成分として使用することを特徴とする。該脂肪族ポリエステルは、上記(I)～(III)式で表わされる成分を必須とし、かつ数平均分子量は1万以上30万以下である。本発明に使用されるポリエステル樹脂はジオールとジカルボン酸からなる脂肪族ポリエステルに脂肪族ヒドロキシカルボン酸を共重合することにより、重合速度を飛躍的に増大させることができ、製造コストの点から非常に好ましい。またジカルボン酸および脂肪族ジオールを選択することにより生分解速度および溶出制御性をコントロールできることは勿論であるが、さらに脂肪族ヒドロキシカルボン酸成分の種類および量を変化させることにより機械的、熱的物性を維持しつつ、用途に合わせたより幅広い生分解速度、溶出特性の制御が可能となる。

【0009】本発明における上記(I)式の脂肪族ヒドロキシカルボン酸単位に相当する脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては、分子中に1個の水酸基とカルボン酸基を有する脂肪族化合物であれば特に限定されるものではなく、式、 $HO-R_1-COOH$ で表わされるもの(式中 $R_1$  は2価の脂肪族炭化水素基)、およびその低級アルキルエステル、分子内エステルなどの誘導体をいう。さらには、前記(IV)式に相当する式、

【0010】

【化4】



【0011】(式中、 $a$ は0または1～20、好ましくは0または1～5の整数である)で示される脂肪族ヒドロキシカルボン酸が重合速度増大効果が認められる点で特に好ましい。具体的には、乳酸、グリコール酸、2-ヒドロキシ- $n$ -酪酸、2-ヒドロキシカプロン酸、2-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-ヒドロキシイソカプロン酸、あるいはこれらの混合物が挙げられる。これらの光学異性体が存在する場合には、D体、L体、ラセミ体のいずれでもよく、形態としては固体、液体、または水溶液であってもよい。さらには反応混合物中に脂肪族ヒドロキシカルボン酸として作用する、分子内エステル、低級アルキルエステル、オリゴマーであってもよい。特に好ましいのは、重合速度の増大が特に顕著で、かつ入手の容易な乳酸である。これらは単独でも、二種以上の混合物と

して使用することもできる。

【0012】本発明における上記(II)式の脂肪族ジオール単位に相当する脂肪族ジオールとしては、特に限定されないが、式、 $HO-R_2-OH$ 、(式中、 $R_2$  は2価の脂肪族炭化水素基、好ましくは、 $-(CH_2)_n-$ 、ただし、 $n$ は2～10の整数、好ましくは2～6の整数で示されるポリメチレン、または炭素数3～10、好ましくは4～6の2価の脂環式炭化水素基)で表されるものをいう。

【0013】その具体例としては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノールが好適に挙げられる。得られる脂肪族ポリエステルの物性の面から、特に1, 4-ブタンジオールであることが好ましい。これらは単独でも、二種以上の混合物として使用することもできる。

【0014】上記(III)式の脂肪族ジカルボン酸単位に相当する脂肪族ジカルボン酸としては、式、 $HOOC-R_3-COOH$ 、(式中、 $R_3$  は直接結合または2価の脂肪族炭化水素基で表され、好ましくは、 $-(CH_2)_m-$ 、ただし $m$ は0～10の整数、好ましくは0～6の整数)で表されるものをいう。その具体例としては、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸が挙げられる。あるいはそのジメチルエステル等の低級アルコールエステル、無水コハク酸、無水アジピン酸等の酸無水物、またはこれらの混合物等も使用される。得られる共重合体の物性の面から、コハク酸、無水コハク酸、アジピン酸、無水アジピン酸、およびそれらの混合物が特に好ましい。コハク酸にアジピン酸を併用した場合、得られるポリエステル樹脂の分解速度の向上が認められ、特に好ましい。

【0015】本発明の脂肪族ジオールと脂肪族カルボン酸と少量の脂肪族ヒドロキシカルボン酸とからなる高分子量脂肪族ポリエステルの製造は、公知技術で行うことができる。このポリエステルの製造する際の重合反応は、従来から採用されている適切な条件を設定することができ、特に制限されない。脂肪族ジオールは、ジカルボン酸100モルに対し、実質的に等モルで反応するが、一般には、反応中の留出があることから、1～50モル、好ましくは5～30モル過剰に用いられる。

【0016】本発明に使用される脂肪族ヒドロキシカルボン酸は、D体、L体、ラセミ体のいずれでもよく、形態には特に限定されない。また、共重合成分の脂肪族ヒドロキシカルボン酸の量は、脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体100モルに対し、0.04～60モルが好ましい。0.04モル以下では添加効果が現われず被覆可能となる強度を有する数平均分子量1万以上の高分子量の脂肪族ポリエステルが得難くなり、多すぎると耐熱性、機械的特性が不十分である。好ましくは1～30モ

5

ル、より好ましくは3~10モルである。ヒドロキシカルボン酸の添加時期・方法は、重縮合反応以前であれば特に限定されず、例えば、(1)あらかじめ触媒を脂肪族ヒドロキシカルボン酸溶液に溶解させた状態で添加する方法、(2)原料仕込み時触媒を添加すると同時に添加する方法、などが挙げられる。

【0017】本発明の脂肪族ポリエステル共重合体は、好ましくはゲルマニウム化合物からなる触媒の存在下で製造される。ゲルマニウム化合物としては、特に制限されるものではなく、酸化ゲルマニウム、テトラアルコキシゲルマニウムなどの有機ゲルマニウム化合物、塩化ゲルマニウムなどの無機ゲルマニウム化合物が挙げられる。価格や入手の容易さなどから、酸化ゲルマニウム、テトラエトキシゲルマニウム、テトラブトキシゲルマニウムなどが好ましい。

【0018】この触媒の使用量は、使用するモノマー量に対して0.001~3重量%、より好ましくは0.005~1.5重量%である。触媒の添加時期は、重縮合以前であれば特に限定されないが、原料仕込み時に添加しておいてもよく、減圧開始時に添加してもよい。原料仕込み時に乳酸等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸と同時に添加するか、または脂肪族ヒドロキシカルボン酸水溶液に触媒を溶解して添加するのが、特に好ましい。またゲルマニウム触媒を使用した上での他の触媒の併用は差し支えない。

【0019】脂肪族ポリエステルの製造は通常のポリエステルを生成する条件であれば特に限定されないが、温度が150~260℃、好ましくは180~230℃の範囲で選ぶのがよく、重合時間は2時間以上、好ましくは4~15時間の範囲で選ぶのがよい。また重縮合反応時の減圧度は10mmHg以下、より好ましくは2mmHg以下で選ぶのがよい。

【0020】本発明のポリエステル樹脂の組成比は、(II)式の脂肪族ジオール単位と(III)式の脂肪族ジカルボン酸単位のモル比が、実質的に等しいことが必要である。脂肪族ジオール単位と脂肪族ジカルボン酸単位とは、各々35~49.99モル%の範囲、好ましくは40~49.75モル%、より好ましくは45~49.5モル%の範囲で選ぶのがよい。また、(I)式の脂肪族ヒドロキシカルボン酸単位は0.02~30モル%の範囲で選ぶのがよい。脂肪族ヒドロキシカルボン酸が30モル%を超えると機械的特性が不十分であり、良好な皮膜が得られない。また0.02モル%以下だと添加効果が現れず、肥料の被覆が可能となる高分子量のポリエステルが得られない。上記範囲で好ましいのは0.5~20モル%、より好ましくは1~10モル%の範囲である。

【0021】また、本発明の脂肪族ポリエステル共重合体の数平均分子量は1万~30万、好ましくは3万~30万である。また本発明の効果を損なわない限り、本発

6

明の脂肪族ポリエステル共重合体に他の共重合成分を導入することができる。他の共重合成分としては、例えば3官能または4官能の多価アルコール、多価ヒドロキシカルボン酸、多価カルボン酸などの多官能成分が得られるポリエステルの物性から好ましい。3官能の多価アルコール成分としては、トリメチロールプロパン、グリセリンまたはその無水物が代表的であり、4官能の多価アルコールとしてはペンタエリスリトールが代表的である。3官能のヒドロキシカルボン酸は、リンゴ酸が実用上有利であり、4官能のヒドロキシカルボン酸としては市販品が容易に、かつ低コストに入手できるところからクエン酸、酒石酸が実用的である。3官能の多価カルボン酸としては、無水トリメリット酸、トリメシ酸、プロパントリカルボン酸があげられ、4官能の多価カルボン酸としては、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸無水物等が挙げられる。これらに光学異性体が存在する場合、D体、L体、ラセミ体のいずれであっても良い。

【0022】得られる脂肪族ポリエステルの物性から、リンゴ酸、トリメチロールプロパン、グリセリンが特に好ましい。多官能成分の使用割合は、全脂肪族ジカルボン酸100モルに対し、0.001モル以上5モル以下、好ましくは0.01モル以上2.5モル以下、より好ましくは0.1モル以上1.0モル以下である。多官能成分が0.001モルより少ないと添加効果が現れず、5モルより多いと反応中ゲル化する可能性が増大する。

【0023】また、脂肪族ポリエステル樹脂には、常法に従い、結晶核剤、滑剤、着色剤、離型剤、抗酸化剤、無機フィラー、有機フィラー、紫外線安定剤、顔料、帯電防止剤、蛍光剤、他のポリマーなど、必要に応じて添加することができる。かかるポリエステル樹脂を粒状肥料の被覆材として使用する場合は、従来の樹脂被覆肥料と同様種々の添加物を用いて肥料を溶出制御すると共に皮膜の崩壊性を高めることができる。

【0024】樹脂類の添加：本発明で用いられる脂肪族ポリエステルは、従来の被覆肥料で使用される汎用性樹脂に比較して価格が高く透湿性が高いので、経済性・溶出制御性及び崩壊性を考慮して従来の汎用性樹脂等を混用して使用するのが好ましい。経済性を考慮するとポリエステル樹脂の添加割合が低いほうが好ましい。溶出制御性を考慮すると、特に溶出制御期間が長期に渡る場合は添加割合が低いほうが好ましい。崩壊性を考慮すると、混用される他の皮膜成分が非崩壊性の場合は、添加割合が高いほうが効果が高い。これらを考慮すると肥料の皮膜中の該脂肪族ポリエステルの添加割合は、100%~1%、好ましくは90%~10%、さらに好ましくは、80%~20%の範囲である。(いずれも重量%)

【0025】本発明で混用される樹脂類の種類は特に限定されないが、例えばポリ塩化ビニリデン、ポリオレフ

50

イン、ゴム、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、エチレン・一酸化炭素共重合体、エチレン・酢酸ビニル・一酸化炭素共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、3-ハイドロオキシ-3-アルキルプロピオン酸、ポリ-2-ハイドロオキシ-2-アルキル酢酸の樹脂類、並びにパラフィン、硬化油、固型脂肪酸、及び金属油、蜜ロウ、木ロウ、石油樹脂、ロジン等の低分子樹脂状物質から選ばれた1種もしくは2種以上を添加することができる。特に、該脂肪族ポリ

エステルと相溶性が良好で且つ皮膜の溶出抑制性を高めるポリオレフィン類が好ましい。添加割合に特に制限は無いが、前述したようにポリオレフィン類は一般に土中で安定なので少量が好ましい。また、溶出制御期間を長くしたい場合は、溶出抑制性の良好なポリオレフィン類の添加量を多くすることが好ましい。また、他の生分解性樹脂を添加しても構わない。

【0026】界面活性剤の添加：本発明で使用される界面活性剤の種類は特に限定はされないが、溶出速度を速めるためには皮膜の親油性親水性と適合する界面活性剤を用いると、皮膜内での分散性と透湿性が高まるのでより効果がある。また、当然のことながら、添加量の増加に伴い溶出速度は大きくなる。

フィラーの添加：本発明で使用されるフィラーとしての粉体は特に限定されないが、それ自体が分解・劣化等する物はより好ましい。例えば、有機性のフィラー、特に尿素アルデヒド縮合物や天然物は微生物や化学変化で徐々に分解するので皮膜の崩壊を促進し好ましい。その添加量は溶出制御性を損なわない程度である。また、無機性のフィラーも微生物や化学変化で徐々に分解する物は同様である。無機性のフィラーで変化を受けないものは、それが安価な場合増量剤として有用である。その添加量は多すぎると皮膜強度が極端に低下することと溶出制御性が低下する。何れのフィラーも皮膜の連続性を阻害しない粒径、例えば膜厚の1/2以下が適当である。

【0027】また、皮膜中に他の肥料成分・農薬・植物生理活性物質等の農業資材を混用しても構わない。それらの資材の皮膜中の分散位置に特に制限はない。被覆構造としては、溶出制御性を高めるために、該脂肪族ポリエステルを皮膜の外側若しくは内側に偏らせても構わない。本発明に使用される粒状肥料は特に限定されないが、溶出制御の観点から肥料成分が高く肥効が最も顕著に現れる尿素は特に好ましい。また、肥料自体に溶出制御性のあるイソブチリデンジウレア等の化合物型緩効性肥料を用いるとさらに多様な溶出制御性が得られるので好ましい。

【0028】本発明肥料の被覆率は特に限定されるものでなく、経済性・溶出制御性及び崩壊性を考慮して適宜選択される。経済性を高めるためには、被覆率が低いほうが有利である。溶出制御性を高めるためには、被覆率

が高いほうが有利である。皮膜崩壊性を高めるためには、非崩壊性成分の絶対量が低減するように被覆率が低いほうが有利である。これらを考慮すると、被覆される肥料の重量に対して、皮膜成分が重量で4~30%、好ましくは6~20%、さらに好ましくは、8~15%の範囲である。本発明の被覆方法は特に限定されないが、使用される被覆材を溶剤に溶解又は分散して肥料に噴霧後乾燥すると均一被覆性が高くなるので好ましい。使用される溶媒は被覆材を溶解または分散させるものであれば良い。

#### 【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これら実施例に限定されるものではない。なお、以下の例における特性値は、次の方法により測定した。

(1) 数平均分子量(Mn)：GPC法によって測定した。サンプルをクロロホルムに溶解し、東ソー社製GPC HLC-8020を用いてポリスチレン換算により測定した。カラムはPL gel 1-10μ-MIXを使用した。

(2) ポリマー組成：<sup>1</sup>H-NMR法により、得られたスペクトルの面積比により組成を計算した。

(3) 熱的性質：DSC法(昇温速度16℃/minで窒素下で測定)により融点を求めた。

#### 樹脂の製造

【0030】〔例1〕攪拌装置、窒素導入管、加熱装置、温度計、助剤添加口を備えた容量30リットルの反応容器に、コハク酸を13.7kg、1,4-ブタンジオールを11.6リットル、酸化ゲルマニウムをあらかじめ1重量%溶解させた90%DL乳酸水溶液0.67kgを仕込んだ。容器内容物を攪拌下、窒素ガスを導入し、窒素ガス雰囲気下180℃に昇温し、この温度で30分間反応させたあと、220℃に昇温し、15分反応させた。引き続いて温度を230℃とし、0.5mmHgの減圧下において2時間重合を行った。得られたポリエステル(A1)のMnは、65,900であった。また融点は108℃であった。さらに、<sup>1</sup>H-NMRによるポリマー組成は、乳酸単位3.2モル%、コハク酸単位48.2モル%、1,4-ブタンジオール単位48.7モル%であった。

【0031】〔例2〕攪拌装置、窒素導入管、加熱装置、温度計、助剤添加口を備えた容量300mlの反応容器に、コハク酸を118.1g、1,4-ブタンジオールを99.1g、酸化ゲルマニウムをあらかじめ1重量%溶解させた90%DL乳酸水溶液6.3g、結晶核剤としてスーパータルクSG95を0.2g仕込んだ。容器内容物を攪拌下、窒素ガスを導入し、180℃にて30分間反応させたあと、220℃に昇温し、30分反応させた。引き続いて温度を220℃とし、0.5mmHgの減圧下において4時間重合を行った。得られたポ

リエステル(A2)のMnは、66,800であった。また融点は108℃であった。さらに、<sup>1</sup>H-NMRによるポリマー組成は、乳酸単位3.1モル%、コハク酸単位48.0モル%、1,4-ブタンジオール単位48.9モル%であった。

【0032】〔例3〕例2で使用したのと同じ反応容器に、コハク酸を112.2g、アジピン酸を7.3g、1,4-ブタンジオールを103.1g、酸化ゲルマニウムをあらかじめ1重量%溶解させた90%DL乳酸水溶液6.3gを仕込んだ。容器内容物を攪拌下、窒素ガスを導入し、180℃にて30分間反応させたあと、220℃に昇温し、30分反応させた。引き続いて温度を220℃とし、0.5mmHgの減圧下において4時間重合を行った。得られたポリエステル(A3)のMnは、72,300であった。また融点は105℃であった。さらに、<sup>1</sup>H-NMRによるポリマー組成は、乳酸単位4.0モル%、コハク酸単位45.1モル%、アジピン酸単位2.7モル%、1,4-ブタンジオール単位48.2モル%であった。

【0033】〔例4〕例2で使用したのと同じ反応容器に、コハク酸を106.3g、アジピン酸を14.6g、1,4-ブタンジオールを99.1g、酸化ゲルマニウムをあらかじめ1重量%溶解させた90%DL乳酸水溶液6.3gを仕込んだ。容器内容物を攪拌下、窒素ガスを導入し、180℃にて30分間反応させたあと、220℃に昇温し、30分反応させた。引き続いて温度を220℃とし、0.5mmHgの減圧下において4時間重合を行った。得られたポリエステル(A4)のMnは、72,800であった。また融点は100℃であった。さらに、<sup>1</sup>H-NMRによるポリマー組成は、乳酸単位3.3モル%、コハク酸単位43.4モル%、アジピン酸単位4.8モル%、1,4-ブタンジオール単位48.6モル%であった。

【0034】〔例5〕例1で使用したのと同じ反応容器に、コハク酸を11.6kg、アジピン酸を2.6kg、1,4-ブタンジオールを12.0リットル、酸化ゲルマニウムをあらかじめ1重量%溶解させた90%DL乳酸水溶液0.67kgを仕込んだ。容器内容物を攪拌下、窒素ガスを導入し、窒素ガス雰囲気下180℃に昇温し、この温度で30分間反応させたあと、220℃に昇温し、15分反応させた。引き続いて温度を230℃とし、0.5mmHgの減圧下において2時間重合を行った。得られたポリエステル(A5)のMnは、68,200であった。また融点は95℃であった。さらに、<sup>1</sup>H-NMRによるポリマー組成は、乳酸単位2.8モル%、コハク酸単位40.8モル%、アジピン酸単位7.5モル%、1,4-ブタンジオール単位48.9モル%であった。

【0035】〔例6〕例2で使用したのと同じ反応容器に、コハク酸を118.1g、1,4-ブタンジオール

を99.1g、DLリンゴ酸0.4g、酸化ゲルマニウムをあらかじめ1重量%溶解させた90%DL乳酸水溶液6.3gを仕込んだ。容器内容物を攪拌下、窒素ガスを導入し、180℃にて30分間反応させたあと、220℃に昇温し、30分反応させた。引き続いて温度を220℃とし、0.5mmHgの減圧下において4時間重合を行った。得られたポリエステル(A6)のMnは、73,400であった。また融点は110℃であった。

【0036】〔例7〕例2で使用したのと同じ反応容器に、コハク酸を118.1g、1,4-ブタンジオールを103.1g、酸化ゲルマニウムをあらかじめ1重量%溶解させた90%DL乳酸水溶液6.3g、ε-カプロラクトン5.7gを仕込んだ。容器内容物を攪拌下、窒素ガスを導入し、180℃にて30分間反応させたあと、220℃に昇温し、30分反応させた。引き続いて温度を220℃とし、0.5mmHgの減圧下において4時間重合を行った。得られたポリエステル(A7)のMnは、69,700であった。また融点は107℃であった。さらに、<sup>1</sup>H-NMRによるポリマー組成は、乳酸単位3.3モル%、コハク酸単位45.7モル%、1,4-ブタンジオール単位47.6モル%、6-ヒドロキシカプロン酸単位2.7モル%であった。

【0037】〔例8〕例2で使用したのと同じ反応容器に、コハク酸を118.1g、エチレングリコールを68.3g、酸化ゲルマニウムをあらかじめ1重量%溶解させた90%DL乳酸水溶液6.3gを仕込んだ。容器内容物を攪拌下、窒素ガスを導入し、180℃にて30分間反応させたあと、220℃に昇温し、30分反応させた。引き続いて温度を220℃とし、0.5mmHgの減圧下において4時間重合を行った。得られたポリエステル(A8)のMnは、42,300であった。また融点は103℃であった。さらに、<sup>1</sup>H-NMRによるポリマー組成は、乳酸単位3.1モル%、コハク酸単位48.0モル%、エチレングリコール単位48.9モル%であった。

【0038】〔脂肪族ポリエステルの生分解性試験〕  
供試材料：例1～例8で得られた8種の脂肪族ポリエステル。対照としてポリエチレン(d=0.918、MF R=22)を用いた。

前処理：圧力プレス機にてフィルム化(2cm×2cm×300μm、約130mg)

土中埋設試験法：

供試土壌：黒ボク土(三菱化学実験圃場より採取)

水分：最大容水量の65%、一週間毎に調湿あり

温度等：暗所静置で30℃一定

サンプリング法：土壌埋設後一カ月毎にフィルムを抜き出し評価後再埋設

反復数：一種毎に2

評価項目：重量測定し、下記式に従い重量残存率を求めた。

11

重量残存率(%) =  $W_A / W_0 \times 100$

$W_0$  : 埋設前重量

$W_A$  : 抜出時重量

【0039】結果を図1に示した。図1から明らかなように、本発明の脂肪族ポリエステルは、3カ月での重量減少率つまり分解率が約5~40%と幅広い分解性を有する。以下に、分解率が最小であったA1と最大であったA5につき被覆検討を実施した。

【0040】〔例9〕

(i) 被覆肥料の製造

下記組成の樹脂のトリクロロエチレン溶液(濃度5w/w%) 2kgを粒径2~4mmの尿素粒1kgに噴流層式コーティング装置(図3)を用い風温100℃、風量120m<sup>3</sup>/時間でコーティングし、被覆率10%(対尿素)の粒状肥料を得た。

被膜組成: PE/A1=5/5、8/2

(重量) PE/A5=5/5、8/2

PE=10(比較例)

A1、A5は上記製造例で得られた脂肪族ポリエステル

PE: ポリエチレン(d=0.918、MFR=22) 20

(ii) 被覆肥料の溶出特性評価(畑条件)

最大容水量の65%の水を含有する黒ボク土壌中に、\*

脂肪族ポリエステル系被覆肥料皮膜の土中重量変化

12

\* (i) で製造した被覆肥料を100mgN/100g乾土の割合で混入し、25℃で静置後、経時的に土壌中から、無機態窒素を抽出し定量した。なお、供試被覆肥料の被膜組成はPE/A1=8/2及びPE/A5=8/2である。

【0041】結果を図2に示した。図2から明らかな様に、本発明の被覆肥料の溶出速度は、100日で約50%以下であり十分な溶出制御性が認められた。

(iii) 被覆肥料皮膜の生分解性試験

10 各肥料に1mmφの穴を開け、水洗して尿素を流し出し、得られた皮膜を乾燥し、供試皮膜を得た。水分量を最大容水量の65%に維持した黒ボク土中に供試皮膜を各20粒(40~50mg)/50g乾土の割合で埋設し、30℃で暗所に1カ月静置した後、皮膜を土と分離し、下式に従い重量減少率を求めた。結果を表1に示す。

重量残存率(%) =  $(W_0 - W_B) / W_0 \times 100$

$W_0$  : 埋設前重量

$W_B$  : 1カ月後重量

【0042】

【表1】

皮膜種	一カ月後の重量減少率(%)
PE=10	0.3
PE/A1=8/2 5/5	0.8 1.5
PE/A5=8/2 5/5	0.9 5.3

【0043】表から明らかなように、本発明で得られた被覆肥料の皮膜の重量減少率は、比較例に比べて明らかに高く、崩壊性に優れている。

【0044】

【発明の効果】上記したように、該脂肪族ポリエステル有効成分とする皮膜によって被覆された本発明の肥料は、溶出制御性が高く、且つ皮膜の崩壊性が高く従来の※

※被覆肥料と比較して優れた肥料である。

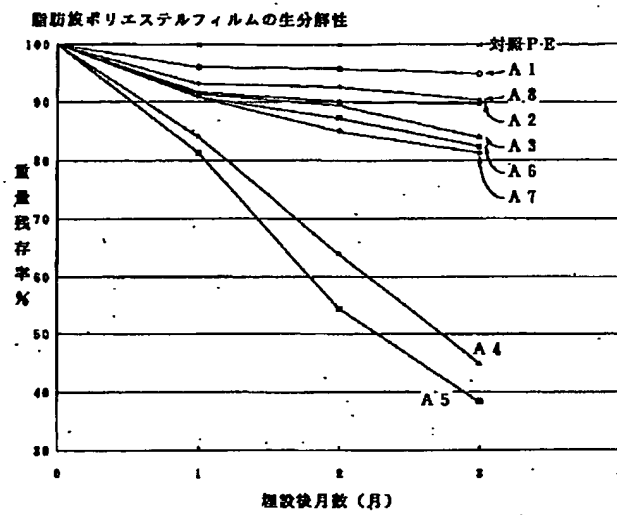
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用する脂肪族ポリエステルの分解性試験結果を示す図。

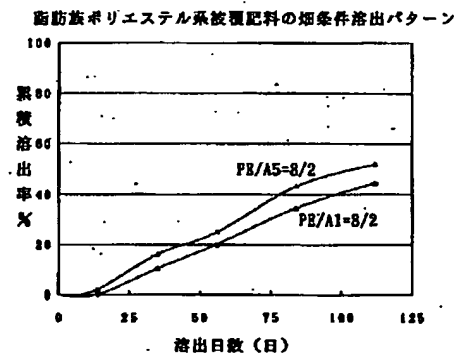
【図2】本発明の被覆肥料の畑条件溶出パターンを示す図。

40 図。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 山岡 弘明  
 神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地  
 三菱化学株式会社横浜総合研究所内



# Request Form for Translation

RECEIVED

Translation Branch  
The world of foreign prior art to you.

Translations

U. S. Serial No. : 09/762044

JUL - 1 2002

Requester's Name: NEIL LEVY

Phone No. : 308 2412

Fax No. :

Office Location: 3E01 - CM1

Art Unit/Org. : 1616

Group Director: POLL

PTO 2002-3598

S.T.I.C. Translations Branch

Is this for Board of Patent Appeals? ☒

Date of Request: 7/1/02

Date Needed By: 7/1/02

(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

Phone: 308-0881  
Fax: 308-0989  
Location: Crystal Plaza 3/4  
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH:

Document Identification (Select One):

\*\*(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)\*\*

1. ☒ Patent

Document No. 9-249477

Language JAPANESE

Country Code JP

Publication Date 9/22/97

(filled by STIC)

2. ☐ Article

Author

Language

Country

3. ☐ Other

Type of Document

Country

Language

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

(Yes/No)

Will you accept an English abstract?

(Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

(Yes/No)

Check here if Machine Translation is not acceptable:

(It is the default for Japanese Patents, '93 and onwards with avg. 5 day turnaround after receipt)

Document Delivery (Select Preference):

Delivery to Exmr. Office/Mailbox Date: 7-15-02 (STIC Only)

Call for Pick-up Date: (STIC Only)

## STIC USE ONLY

Copy/Search

Processor: NL

Date assigned: 7-1

Date filled: 7-1

Equivalent found: (Yes/No)

Doc. No.:

Country:

Remarks:

Translation

Date logged in: 7-1-02

PTO estimated words:

Number of pages: 31

In-House Translation Available:

In-House:

Translator:

Assigned:

Returned:

Contractor:

Name: DW

Priority:

Sent: 7-9-02

Returned: 7-15-02

## **DERWENT TERMS AND CONDITIONS**

*Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

(19)【発行国】 日本国特許庁 ( J P )	(19)[ISSUINGCOUNTRY] Japanese Patent Office (JP)
(12)【公報種別】 公開特許公報 ( A )	Laid-open (Kokai) patent application number (A)
(11)【公開番号】 特開平 9 - 2 4 9 4 7 7	(11)[UNEXAMINEDPATENTNUMBER] Unexamined-Japanese-Patent 9-249477
(43)【公開日】 平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 9 月 2 2 日	(43)[DATEOFFIRSTPUBLICATION] September 22nd, Heisei 9 (1997)
(54)【発明の名称】 崩壊性皮膜被覆粒状肥料	(54)[TITLE] Disintegratable_film-coated_granular_fertilizer
(51)【国際特許分類第 6 版】 C05G 3/00 103 C05C 9/00 C09D167/02 PLD	(51)[IPC] C05G 3/00 103 C05C 9/00C09D167/02 PLD
【 F I 】 C05G 3/00 103 2115- 4H C05C 9/00 2115-4H C09D167/02 PLD	【 F I 】 C05G 3/00 103 2115-4H C05C 9/00 A2115-4H C09D167/02 PLD
【審査請求】 未請求	[EXAMINATIONREQUEST] UNREQUESTED
【請求項の数】 5	[NUMBEROFCLAIMS] Five
【出願形態】 O L	[Application form] O L
【全頁数】 8	[NUMBEROFPAGES] Eight
(21)【出願番号】 特願平 8 - 5 7 5 4 2	(21)[APPLICATIONNUMBER] Japanese-Patent-Application-No. 8-57542

(22) 【出願日】

平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 3 月 1 4  
日

(22)[DATEOFFILING]

March 14th, Heisei 8 (1996)

(71) 【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

0 0 0 2 4 6 4 0 2

[IDCODE]

000246402

【氏名又は名称】

有機質肥料生物活性利用技術研  
究組合Organic-fertilizer      biological-activity      use  
technical research association

【住所又は居所】

東京都北区西ヶ原 1 丁目 2 6 番  
3 号

[ADDRESS]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 齋藤 久登

Hisato Saito

【住所又は居所】

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町  
1 0 0 0 番地 三菱化学株式会  
社横浜総合研究所内

[ADDRESS]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 宮崎 景子

Keiko Miyazaki

【住所又は居所】

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町  
1 0 0 0 番地 三菱化学株式会  
社横浜総合研究所内

[ADDRESS]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 原田 靖之

Yasuyuki Harada

【住所又は居所】

[ADDRESS]

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町  
1000番地 三菱化学株式会  
社横浜総合研究所内

## (72)【発明者】

【氏名】 山岡 弘明

## 【住所又は居所】

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町  
1000番地 三菱化学株式会  
社横浜総合研究所内

## (72)[INVENTOR]

Hiroaki Yamaoka

## [ADDRESS]

## (74)【代理人】

【弁理士】

## 【氏名又は名称】

長谷川 暁司

## (74)[PATENTAGENT]

## [PATENTATTORNEY]

Koji Hasegawa

## (57)【要約】

## 【課題】

皮膜が土中で崩壊し実質的に皮膜による環境汚染の心配が無く、且つ溶出制御性が良好な崩壊性皮膜被覆粒状肥料を提供する。

## 【解決手段】

粒状肥料の表面を、(I)式で表される脂肪族ヒドロキシカルボン酸単位0.02～30モル%、(II)式で表される脂肪族ジオール単位35～49.99モル%、および(III)式で表される脂肪族ジカルボン酸単位35～49.99モル%からなり、かつ、数平均分子量が1万～30万の脂

## (57)[SUMMARY]

## [SUBJECT]

A film disintegrates under the ground and there are no worries about the environmental pollution by the film substantially. And the elution control is favorable. A disintegratable\_film-coated\_granular\_fertilizer is provided.

## [SOLUTION]

Disintegratable\_film-coated\_granular\_fertilizer, wherein the surface of a granular fertilizer is coated with the disintegratable\_film which uses an active ingredient the aliphatic polyester resin of a average molecular weight 10,000-300,000 which consists of 0.02-30 mol% of the aliphatic hydroxycarboxylic-acid units expressed with (I) formula, 35-49.99 mol% of the aliphatic diol units expressed with (II) formula, 35-49.99 mol% of the aliphatic

肪族ポリエステル樹脂を有効成分とする崩壊性皮膜で被覆してなる崩壊性皮膜被覆粒状肥料。

dicarboxylic-acid units expressed with (III) formula.

### 【化1】

(I)  $-O-R_1-CO-$  (式中、 $R_1$  は2価の脂肪族炭化水素基)

(II)  $-O-R_2-O-$  (式中、 $R_2$  は2価の脂肪族炭化水素基)

(III)  $-OC-R_3-CO-$  (式中、 $R_3$  は直接結合または2価の脂肪族炭化水素基)

### 【COMPOUND 1】

(I)  $-O-R_1-CO-$  (in the formula,  $R_1$  is a bivalent aliphatic hydrocarbon)

(II)  $-O-R_2-O-$  (in the formula,  $R_2$  is a bivalent aliphatic hydrocarbon)

(III)  $-OC-R_3-CO-$  (in the formula,  $R_3$  is a direct bond or a bivalent aliphatic hydrocarbon)

### 【特許請求の範囲】

### 【CLAIMS】

#### 【請求項1】

粒状肥料の表面を、下記(I)式で表される脂肪族ヒドロキシカルボン酸単位0.02~30モル%、下記(II)式で表される脂肪族ジオール単位35~49.99モル%、および下記(III)式で表される脂肪族ジカルボン酸単位35~49.99モル%からなり、かつ、数平均分子量が1万~30万の脂肪族ポリエステル樹脂を有効成分とする崩壊性皮膜で被覆してなる崩壊性皮膜被覆粒状肥料。

#### 【CLAIM 1】

Disintegratable\_film-coated\_granular\_fertilizer wherein the surface of a granular fertilizer is coated with the disintegratable\_film which uses an active ingredient the aliphatic polyester resin of a average molecular weight 10,000-300,000 which consists of 0.02-30 mol% of the aliphatic hydroxycarboxylic-acid units expressed with the following (I) formula, 35-49.99 mol% of the aliphatic diol units expressed with the following (II) formula, 35-49.99 mol% of the aliphatic dicarboxylic-acid units expressed with the following (III) formula, is coated with the disintegratable\_film which uses an active ingredient the aliphatic polyester resin of a average molecular weight 10,000-300,000 which consists of.

### 【化1】

(I)  $-O-R_1-CO-$  (式中、 $R_1$  は2価の脂肪族炭化水素基)

(II)  $-O-R_2-O-$  (式中、 $R_2$  は2価の脂肪族炭化水素基)

(III)  $-OC-R_3-CO-$  (式

### 【COMPOUND 1】

(I)  $-O-R_1-CO-$  (in the formula,  $R_1$  is a bivalent aliphatic hydrocarbon)

(II)  $-O-R_2-O-$  (in the formula,  $R_2$  is a bivalent aliphatic hydrocarbon)

(III)  $-OC-R_3-CO-$  (in the formula,  $R_3$  is a direct coupling or a bivalent aliphatic hydrocarbon)

中、 $R_3$  は直接結合または 2 価の脂肪族炭化水素基)

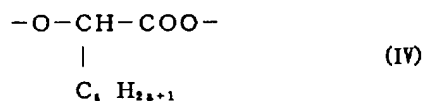
#### 【請求項 2】

前記 (II) 式における  $-R_2-$  が  $-(CH_2)_n-$  ( $n$  は 2 ~ 10 の整数) または 2 価の脂環式炭化水素基であり、前記 (III) 式における  $-R_3-$  が  $-(CH_2)_m-$  ( $m$  は 0 ~ 10 の整数) であることを特徴とする、請求項 1 に記載の崩壊性皮膜被覆粒状肥料。

#### 【請求項 3】

前記 (I) 式の脂肪族ヒドロキシカルボン酸単位が、下式で表わされることを特徴とする請求項 1 ないし 2 に記載の崩壊性皮膜被覆状肥料。

#### 【化 2】



(ここで、 $a$  は 0 または 1 ~ 20 の整数を表わす。)

#### 【請求項 4】

(I) 式の単位が乳酸、(II) 式の単位が 1, 4-ブタンジオール、(III) 式の単位が、コハク酸、またはコハク酸とアジピン酸の混合物に由来することを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂を有効成分とする請求項 1 ないし

#### 【CLAIM 2】

A disintegratable\_film-coated\_granular\_fertilizer of Claim 1, in which  $-R_2-$  in the above-mentioned (II) formula is  $-(CH_2)_n-$  ( $n$  is the integer of 2-10), or a bivalent alicyclic hydrocarbon group.

$-R_3-$  in the above-mentioned (III) formula is  $-(CH_2)_m-$  ( $m$  is the integer of 0-10).

#### 【CLAIM 3】

A disintegratable\_film coated fertilizer of Claim 1 or 2, in which the aliphatic hydroxycarboxylic acid unit of the above-mentioned (I) formula is expressed with the following expression.

#### 【COMPOUND 2】

#### 【CLAIM 4】

A disintegratable\_film-coated\_granular\_fertilizer of the Claim 1 or 3 which uses an active ingredient the aliphatic polyester resin, in which the unit of (I) formula originates in lactic acid. The unit of (II) formula originates in 1,4-butanediol. The unit of (III) formula originates in the mixture of a succinic acid or a succinic acid, and adipic acid.

3に記載の崩壊性皮膜被覆粒状肥料。

**【請求項 5】**

脂肪族ポリエステル樹脂がゲルマニウム化合物からなる触媒の存在下、脂肪族ジオールおよび脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体並びに脂肪族ジカルボン酸成分 100 モルに対し 0.04～60 モルの脂肪族ヒドロキシカルボン酸を共重合して得られる脂肪族ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 に記載の崩壊性皮膜被覆粒状肥料。

**[CLAIM 5]**

A disintegratable\_film-coated\_granular\_fertilizer of the Claim 1-4, in which the aliphatic polyester resin is the aliphatic polyester resin obtained by co-polymerizing an aliphatic diol and an aliphatic dicarboxylic acid or its derivative, and 0.04-60-mol aliphatic hydroxycarboxylic acid to 100 mols of aliphatic dicarboxylic-acid components in the presence of a catalyst which consists of a germanium compound.

**【発明の詳細な説明】**

**[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]**

**【0001】**

**[0001]**

**【発明の属する技術分野】**

本発明は崩壊性皮膜で被覆された粒状肥料に関する。更に詳しくは、本発明は、土中にて肥料成分が溶出制御されると同時に、皮膜内の脂肪族ポリエステル成分が微生物分解を受けて、皮膜が崩壊する被覆粒状肥料に関する。

**[TECHNICAL FIELD]**

This invention relates to the granular fertilizer coated with a disintegratable\_film. Furthermore in detail, this invention relates to the coated granular fertilizer in which the aliphatic polyester component in a film receives microorganisms decomposition, and a film disintegrates while the elution control of the fertilizer component is made under the ground.

**【0002】**

**[0002]**

**【従来技術とその問題点】**

土壌中に施肥された肥料成分の溶出を物理的に制御するために、粒状肥料の表面を溶出速度調節剤を含有した皮膜で被覆する検討が広く実施されて来た。特に、特開昭50-99,85

**[A PRIOR ART and its problem]**

In order to control physically the elution of the fertilizer component which is given into the ground, examination which coats the surface of a granular fertilizer with the film containing dissolution-rate regulator has been implemented widely.

Particularly, the manufacturing method of a



8、特公昭60-3,040、特公昭60-37,074に開示された、皮膜材としてポリオレフィン樹脂等を用いた被覆肥料の製造法は実用化迄に至っている。

**【0003】**

しかしながら、近年、皮膜の非崩壊性による環境負荷を懸念する声が上がっている。そこで、エチレン・一酸化炭素共重合体（特公平2-23,516）又はエチレン・酢酸ビニル・一酸化炭素共重合体（特公平2-23,515）を使用することで光分解による皮膜の崩壊性付与が提案されたが、土中ではそのメカニズムが作用しないため実質的な効果は無かった。

**【0004】**

また、特開平7-315,976では脂肪族ジカルボン酸およびグリコール成分からなる脂肪族ポリエステルを有効成分とする皮膜で被覆してなる被覆肥料が提案されているか、通常このような脂肪族ポリエステルを得るには、高温、高真空下で長時間脱グリコール反応を行なわなければならない、得られる脂肪族ポリエステルには着色や製造コストが高いといった問題があった。さらにジカルボン酸とグリコールからなる脂肪族ポリエステルでは、ジカルボン酸またはグリコールを選択することにより、生分解速度や溶出制御性をコントロールすることが可能ではあるが、実際には耐熱性、機械的特性などの樹脂としての性

coated fertilizer using the polyolefin resin as a film material disclosed in Unexamined Japanese Patent 50-99,858, Japanese Patent Publication No. 60-3,040, and Japanese Patent Publication No. 60-37,074, has led to utilization.

**[0003]**

However, the voice which is anxious about the environmental load by the non-disintegration of a film is going up in recent years.

Then, disintegratable providing of the film by the photolysis was proposed by using an ethylene \* carbon-monoxide copolymer (Japanese Patent Publication No. 2-23,516) or an ethylene \* vinyl-acetate \* carbon-monoxide copolymer (Japanese Patent Publication No. 2-23,515).

However since the mechanism does not effect under the ground, there was no substantial effect.

**[0004]**

Moreover, in Unexamined-Japanese-Patent 7-315,976, the coated fertilizer coated with the film which uses an active ingredient aliphatic polyester which consists of an aliphatic dicarboxylic acid and a glycol component is proposed. Usually in order to obtain such aliphatic polyester, de-glycol reaction must be performed to a long time under high temperature and a high vacuum. In aliphatic polyester obtained, a coloring and a manufacturing cost are high. There was a problem of the above.

Furthermore it is possible to control biodegradation velocity and an elution control by selecting a dicarboxylic acid or glycol with aliphatic polyester which consists of a dicarboxylic acid and glycol.

However, when considering in fact performance as resins, such as a heat-resisting property and mechanical characteristics, it cannot but be said that the dicarboxylic acid and the glycol which can be used are limited naturally.

能を考慮した場合、使用可能なジカルボン酸およびグリコールは自ずと限定されると言わざるをえない。例えば特開平 7-315,976 の実施例で提示されている、エチレングリコール・アジピン酸共縮合体、プロピレングリコール・コハク酸共重合体では、融点がそれぞれ 63℃、43℃と低いため、夏期であれば肥料の流通段階で融着が起り得る温度であり、耐熱性という点で問題がある。また、肥料被覆時において、樹脂同士との融着が起り、流動性が悪化するなど、製造上の問題があった。従来提案されている崩壊性皮膜被覆粒状肥料は性能又は価格等の面で実用化迄至っていない。

For example, in the ethylene-glycol \* adipic-acid copolycondensation object shown in the Example of Unexamined-Japanese-Patent 7-315,976, and a propylene-glycol \* succinic-acid copolymer, a melting point is respectively as low as 63 degrees-Celsius and 43 degrees-Celsius. Therefore, if it is a summer, it is the temperature to which fusion may happen in the distribution step of a fertilizer.

There is a problem at the point of heat resistance.

Moreover, fusion of resins happens at the time of fertilizer coating.

A fluidity aggravates.

There was a problem on manufacture.

The disintegratable film-coated granular fertilizer by which the conventional proposal is made has not led to utilization in respect of performance or price.

【0005】

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、皮膜が土中で崩壊し実質的に皮膜による環境汚染の心配が無く、且つ溶出制御性が良好な崩壊性皮膜被覆粒状肥料を提供することにある。

[PROBLEM ADDRESSED]

Objective of the invention is to provide the disintegratable film-coated granular fertilizer with a favorable elution control in which the film disintegrates under the ground and there are no worries about the environmental pollution by the film substantially.

【0006】

[0006]

【課題を解決するための手段】

上記課題は、粒状肥料の表面を、下記 (I) 式で表される脂肪族ヒドロキシカルボン酸単位 0.02~30 モル%、下記 (II) 式で表される脂肪族ジオール単位 35~49.99 モル%、およ

[SOLUTION OF THE INVENTION]

Above problem, is solved by a disintegratable film-coated granular fertilizer in which the surface of a granular fertilizer is coated with the disintegratable film which uses an active ingredient the aliphatic polyester resin which consists of 0.02-30 mol% of the aliphatic hydroxycarboxylic-acid units

び下記 (III) 式で表される脂肪族ジカルボン酸単位 35 ~ 49.99 モル% からなる脂肪族ポリエステル樹脂を有効成分とする崩壊性皮膜で被覆してなる崩壊性皮膜被覆粒状肥料を以て解決される。

【0007】

【化3】

(I)  $-O-R_1-CO-$  (式中、 $R_1$  は 2 価の脂肪族炭化水素基)

(II)  $-O-R_2-O-$  (式中、 $R_2$  は 2 価の脂肪族炭化水素基)

(III)  $-OC-R_3-CO-$  (式中、 $R_3$  は直接結合または 2 価の脂肪族炭化水素基)

【0008】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、微生物分解性の脂肪族ポリエステルを皮膜の有効成分として使用することを特徴とする。該脂肪族ポリエステルは、上記 (I) ~ (III) 式で表わされる成分を必須とし、かつ数平均分子量は 1 万以上 30 万以下である。本発明に使用されるポリエステル樹脂はジオールとジカルボン酸からなる脂肪族ポリエステルに脂肪族ヒドロキシカルボン酸を共重合することにより、重合速度を飛躍的に増大させることができ、製造コストの点から非常に好ましい。またジカルボン酸および脂肪族ジオールを選択することにより生分解速度および溶出制御

expressed with the following (I) formula, 35-49.99 mol% of the aliphatic diol units expressed with the following (II) formula, and 35-49.99 mol% of the aliphatic dicarboxylic-acid units expressed with the following (III) formula.

[0007]

[COMPOUND 3]

(I)  $-O-R_1-CO-$  (in the formula,  $R_1$  is a bivalent aliphatic hydrocarbon)

(II)  $-O-R_2-O-$  (in the formula,  $R_2$  is a bivalent aliphatic hydrocarbon)

(III)  $-OC-R_3-CO-$  (in the formula,  $R_3$  is a direct coupling or a bivalent aliphatic hydrocarbon)

[0008]

Hereafter, this invention is demonstrated even in detail.

This invention uses aliphatic polyester of biodegradability as an active ingredient of a film.

It is characterized by the above-mentioned. This aliphatic polyester makes essential the component expressed with an above (I)-(III) formula.

And a average molecular weight is 10,000-300,000.

As for the polyester resin used to this invention, By co-polymerizing aliphatic hydroxycarboxylic acid in aliphatic polyester which consists of a diol and a dicarboxylic acid, a rate of polymerization can be increased greatly. Very preferable from the point of a manufacturing cost.

Moreover of course, biodegradation velocity and an elution control are controllable by selecting a dicarboxylic acid and an aliphatic diol.

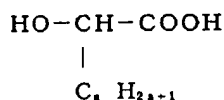
性をコントロールできることは勿論であるが、さらに脂肪族ヒドロキシカルボン酸成分の種類および量を変化させることにより機械的、熱的物性を維持しつつ、用途に合わせたより幅広い生分解速度、溶出特性の制御が可能となる。

## 【0009】

本発明における上記（I）式の脂肪族ヒドロキシカルボン酸単位に相当する脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては、分子中に1個の水酸基とカルボン酸基を有する脂肪族化合物であれば特に限定されるものではなく、式、 $\text{HO}-\text{R}_1-\text{COOH}$ で表わされるもの（式中 $\text{R}_1$ は2価の脂肪族炭化水素基）、およびその低級アルキルエステル、分子内エステルなどの誘導体をいう。さらには、前記（IV）式に相当する式、

## 【0010】

## 【化4】



## 【0011】

（式中、 $a$ は0または1～20、好ましくは0または1～5の整数である）で示される脂肪族ヒ

However, by further changing the kind and the quantity of an aliphatic hydroxycarboxylic acid component, wider control of the biodegradation velocity and elution characteristics depending on the application can be performed, maintaining a mechanical and thermal physical property.

## 【0009】

As the aliphatic hydroxycarboxylic acid which corresponds per aliphatic hydroxycarboxylic acid of the above (I) formula in this invention, If it is the aliphatic compound which has one hydroxyl group and a carboxylic-acid group in the molecular, it will not be limited particularly. the thing expressed with a formula  $\text{HO}-\text{R}_1-\text{COOH}$ , ( $\text{R}_1$  is a bivalent aliphatic hydrocarbon in the formula), and derivatives, such as the lower alkyl ester, intramolecular ester, are said. Furthermore, the aliphatic hydroxycarboxylic acid shown with the formula corresponding to the above-mentioned (IV) formula,

## 【0010】

## 【COMPOUND 4】

## 【0011】

(In the formula,  $a$  is 0 or the integer of 1-20, preferably 0 or 1-5)

is especially preferable at the point that a rate-of-polymerization increase effect observes.

ドロキシカルボン酸が重合速度増大効果が認められる点で特に好ましい。具体的には、乳酸、グリコール酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシカプロン酸、2-ヒドロキシ-3,3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-ヒドロキシイソカプロン酸、あるいはこれらの混合物が挙げられる。これらの光学異性体が存在する場合には、D体、L体、ラセミ体のいずれでもよく、形態としては固体、液体、または水溶液であってもよい。さらには反応混合物中に脂肪族ヒドロキシカルボン酸として作用する、分子内エステル、低級アルキルエステル、オリゴマーであってもよい。特に好ましいのは、重合速度の増大が特に顕著で、かつ入手の容易な乳酸である。これらは単独でも、二種以上の混合物として使用することもできる。

## 【0012】

本発明における上記 (II) 式の脂肪族ジオール単位に相当する脂肪族ジオールとしては、特に限定されないが、式、 $\text{HO}-\text{R}_2-\text{OH}$ 、(式中、 $\text{R}_2$  は2価の脂肪族炭化水素基、好ましくは、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、ただし、 $n$  は2~10の整数、好ましくは2~6の整数で示されるポリメチレン、または炭素数3~10、好ましくは4~6の2価の脂環式炭化水素基) で表されるものをいう。

## 【0013】

Specifically, lactic acid, glycolic acid, a 2-hydroxy- n-butyric acid, 2-hydroxy caproic acid, a 2-hydroxy- 3,3- dimethyl butyric acid, 2-hydroxy- 3-methyl butyric acid, 2-hydroxy iso caproic acids, or these mixtures are mentioned.

When these optical isomers exist, any of a D-form, a L-form, and a racemic body are sufficient. As a form, solid, a liquid, or aqueous solution is sufficient.

Furthermore, intramolecular ester effected as aliphatic hydroxycarboxylic acid in the reaction mixture, a lower alkyl ester, and an oligomer are sufficient.

Lactic acid in which the increase of a rate of polymerization is particularly notable, and which is easy to obtain is especially preferable.

These can also be used alone or in combination.

## [0012]

It is not limited particularly as an aliphatic diol which corresponds per aliphatic diol of the above (II) formula in this invention.

However, the thing is shown with a formula,  $\text{HO}-\text{R}_2-\text{OH}$  (in the formula,  $\text{R}_2$  is a bivalent aliphatic hydrocarbon. Preferably, it is  $-(\text{CH}_2)_n-$ , wherein a polymethylene whose  $n$  is the integer of 2-10, preferably the integer of 2-6. or it is a bivalent alicyclic hydrocarbon group with a carbon number 3-10, preferably 4-6) is said.

## [0013]

その具体例としては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノールが好適に挙げられる。得られる脂肪族ポリエステル物の物性の面から、特に1, 4-ブタンジオールであることが好ましい。これらは単独でも、二種以上の混合物として使用することもできる。

#### 【0014】

上記 (III) 式の脂肪族ジカルボン酸単位に相当する脂肪族ジカルボン酸としては、式、 $\text{HOOC}-\text{R}_3-\text{COOH}$ 、(式中、 $\text{R}_3$  は直接結合または2価の脂肪族炭化水素基で表され、好ましくは、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、ただし  $m$  は0~10の整数、好ましくは0~6の整数) で表されるものをいう。その具体例としては、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸が挙げられる。あるいはそのジメチルエステル等の低級アルコールエステル、無水コハク酸、無水アジピン酸等の酸無水物、またはこれらの混合物等も使用される。得られる共重合体の物性の面から、コハク酸、無水コハク酸、アジピン酸、無水アジピン酸、およびそれらの混合物が特に好ましい。コハク酸にアジピン酸を併用した場合、得られるポリエステル樹脂の分解速度の向上が認められ、特に好ましい。

As the example, an ethylene glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, a 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,4-cyclohexanediol, and 1,4-cyclohexane dimethanol are mentioned suitably.

From the surface of the physical property of aliphatic polyester obtained, it is preferable that it is particularly 1,4-butanediol.

These can also be used alone or in combination.

#### 【0014】

As the aliphatic dicarboxylic acid which corresponds per aliphatic dicarboxylic acid of an above (III) formula, that is expressed with a formula,  $\text{HOOC}-\text{R}_3-\text{COOH}$ , ( $\text{R}_3$  expressed with a direct bond or a bivalent aliphatic hydrocarbon in the formula. Preferably, it is  $-(\text{CH}_2)_m-$ . Wherein  $m$  is the integer of 0-10, preferably the integer of 0-6) is said.

As the example, an oxalic acid, a succinic acid, glutaric acid, adipic acid, a sebacic acid, and a dodecane diacid are mentioned.

Or acid anhydrides, such as lower-alcohol ester, such as the dimethyl ester, succinic anhydride, and an adipic acid anhydride, or these mixtures are used.

The succinic acid from the surface of the physical property of the copolymer obtained, succinic anhydride, adipic acid, adipic acid anhydrides, and those mixtures are especially preferable.

When adipic acid is used together to a succinic acid, the improvement in the decomposition velocity of the polyester resin obtained observes. It is especially preferable.

## 【0015】

本発明の脂肪族ジオールと脂肪族カルボン酸と少量の脂肪族ヒドロキシカルボン酸とからなる高分子量脂肪族ポリエステル製造は、公知技術で行うことができる。このポリエステルを製造する際の重合反応は、従来から採用されている適切な条件を設定することができ、特に制限されない。脂肪族ジオールは、ジカルボン酸 100 モルに対し、実質的に等モルで反応するが、一般には、反応中の留出があることから、1～50 モル、好ましくは 5～30 モル過剰に用いられる。

## 【0016】

本発明に使用される脂肪族ヒドロキシカルボン酸は、D 体、L 体、ラセミ体のいずれでもよく、形態には特に限定されない。また、共重合成分の脂肪族ヒドロキシカルボン酸の量は、脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体 100 モルに対し、0.04～60 モルが好ましい。0.04 モル以下では添加効果が現われず被覆可能となる強度を有する数平均分子量 1 万以上の高分子量の脂肪族ポリエステルが得難くなり、多すぎると耐熱性、機械的特性が不十分である。好ましくは 1～30 モル、より好ましくは 3～10 モルである。ヒドロキシカルボン酸の添加時期・方法は、重縮合反応以前であれば特に限定されず、例えば、(1) あらかじめ触媒を脂肪族ヒドロキシカルボン酸溶液に溶

## 【0015】

The well known technique can do manufacture of high-molecular-weight aliphatic polyester of this invention which consists of an aliphatic diol, an aliphatic carboxylic acid, and a small amount of aliphatic hydroxycarboxylic acid.

Polymerization reaction at the time of producing this polyester can set up the suitable conditions conventionally adopted. It does not limit particularly.

An aliphatic diol reacts in equivalent mol substantially to 100 mols of dicarboxylic acids. However, generally, since there is distillation in reaction, 1-50 mol, preferably 5-30 mols in excess is used.

## 【0016】

Any of D-form, L-form, and racemic body are sufficient as the aliphatic hydroxycarboxylic acid used to this invention. It is not limited to particularly a form.

Moreover, the quantity of the aliphatic hydroxycarboxylic acid of a co-polymerization component has 0.04-60 preferable mols to an aliphatic dicarboxylic acid or 100 mols of its derivatives.

An addition effect does not appear in 0.04 mols or less. Aliphatic polyester of the with a average molecular weight of 10,000 or more high molecular weight which has the strength which can be coated becomes difficult to get. A heat-resisting property and mechanical characteristics are inadequate in it being excessive.

Preferably, it is 1-30 mols, more preferably 3-10 mols.

The addition stage \* method of hydroxycarboxylic acid will not be limited particularly if it is before a polycondensation reaction. For example, (1) the method of adding a catalyst in the condition of dissolving beforehand the aliphatic hydroxycarboxylic-acid

解させた状態で添加する方法、  
(2) 原料仕込み時触媒を添加すると同時に添加する方法、などが挙げられる。

**【0017】**

本発明の脂肪族ポリエステル重合体は、好ましくはゲルマニウム化合物からなる触媒の存在下で製造される。ゲルマニウム化合物としては、特に制限されるものではなく、酸化ゲルマニウム、テトラアルコキシゲルマニウムなどの有機ゲルマニウム化合物、塩化ゲルマニウムなどの無機ゲルマニウム化合物が挙げられる。価格や入手の容易さなどから、酸化ゲルマニウム、テトラエトキシゲルマニウム、テトラブトキシゲルマニウムなどが好ましい。

**【0018】**

この触媒の使用量は、使用するモノマー量に対して0.001～3重量%、より好ましくは0.005～1.5重量%である。触媒の添加時期は、重縮合以前であれば特に限定されないが、原料仕込み時に添加しておいてもよく、減圧開始時に添加してもよい。原料仕込み時に乳酸等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸と同時に添加するか、または脂肪族ヒドロキシカルボン酸水溶液に触媒を溶解して添加するのが、特に好ましい。またゲルマニウム触媒を使用した上での他の触媒の併用は差し支えない。

**【0019】**

solution, and (2) The method added at the same time it adds a catalyst at the time of a raw-material preparation, are mentioned.

**[0017]**

The aliphatic polyester copolymer of this invention is produced in the presence of a catalyst which preferably consists of a germanium compound.

It does not limit particularly as a germanium compound. Organic germanium compounds, such as a germanium oxide and tetra alkoxy germanium, and inorganic germanium compounds, such as chlorinated germanium, are mentioned.

From price, availability, etc., a germanium oxide, tetra ethoxy germanium, tetra butoxy germanium, etc. are preferable.

**[0018]**

The amount of this catalyst used is 0.001-3 weight%, more preferably 0.005-1.5 weight% with respect to monomer amount to use.

The addition stage of a catalyst will not be limited particularly if it is before polycondensation.

However, it may add at the time of a raw-material preparation. It may add at the time of pressure-reduction start.

It adds simultaneously with aliphatic hydroxycarboxylic acid, such as lactic acid, at the time of a raw-material preparation. Or a catalyst is dissolved in aliphatic hydroxycarboxylic-acid aqueous solution, and it adds.

These are especially preferable.

Moreover combined use of another catalyst after using a germanium catalyst does not interfere.

**[0019]**

Manufacture of aliphatic polyester will not be



脂肪族ポリエステル製造は通常のポリエステルを生成する条件であれば特に限定されないが、温度が150～260℃、好ましくは180～230℃の範囲で選ぶのがよく、重合時間は2時間以上、好ましくは4～15時間の範囲で選ぶのがよい。また重縮合反応時の減圧度は10 mmHg以下、より好ましくは2 mmHg以下で選ぶのがよい。

**【0020】**

本発明のポリエステル樹脂の組成比は、(II)式の脂肪族ジオール単位と(III)式の脂肪族ジカルボン酸単位のモル比が、実質的に等しいことが必要である。脂肪族ジオール単位と脂肪族ジカルボン酸単位とは、各々35～49.99モル%の範囲、好ましくは40～49.75モル%、より好ましくは45～49.5モル%の範囲で選ぶのがよい。また、(I)式の脂肪族ヒドロキシカルボン酸単位は0.02～30モル%の範囲で選ぶのがよい。脂肪族ヒドロキシカルボン酸が30モル%を超えると機械的特性が不十分であり、良好な皮膜が得られない。また0.02モル%以下だと添加効果が現れず、肥料の被覆が可能となる高分子量のポリエステルが得られない。上記範囲で好ましいのは0.5～20モル%、より好ましくは1～10モル%の範囲である。

**【0021】**

また、本発明の脂肪族ポリエス

limited particularly if it is the conditions which produce usual polyester.

However, it is good that temperature selects in, 150-260 degrees-Celsius (preferably 180-230 degrees-Celsius) range.

As for the polymerization time, it is good to select in 2 hours or more, preferably 4-15 hours.

Moreover as for the degree of pressure reduction at the time of a polycondensation reaction, it is good to select by 10 or less mmHg, more preferably 2 or less mmHg.

**[0020]**

As for the composition ratio of the polyester resin of this invention, it is necessary that the molar ratio of the aliphatic diol unit of (II) formula and the aliphatic dicarboxylic-acid unit of a formula (III) is substantially equal.

As for the aliphatic diol unit and aliphatic dicarboxylic-acid unit, it is good to select each in 35-49.99 mol%, preferably 40-49.75 mol%, more preferably the range of 45-49.5 mol%.

Moreover, as for the aliphatic hydroxycarboxylic-acid unit of (I) formula, selecting in 0.02-30 mol% is good.

Mechanical characteristics is inadequate if aliphatic hydroxycarboxylic acid exceeds 30 mol%.

A favorable film is not obtained.

Moreover if it is 0.02 mol% or less, an addition effect will not appear. Polyester of high molecular weight to which coating of a fertilizer is made is not obtained.

The range of 0.5-20 mol%, more preferably 1-10 mol% is desirable in the above range.

**[0021]**

Moreover, the average molecular weight of the

テル共重合体の数平均分子量は1万～30万、好ましくは3万～30万である。また本発明の効果を損なわない限り、本発明の脂肪族ポリエステル共重合体に他の共重合成分を導入することができる。他の共重合成分としては、例えば3官能または4官能の多価アルコール、多価ヒドロキシカルボン酸、多価カルボン酸などの多官能成分が得られるポリエステルの物性から好ましい。3官能の多価アルコール成分としては、トリメチロールプロパン、グリセリンまたはその無水物が代表的であり、4官能の多価アルコールとしてはペンタエリスリトールが代表的である。3官能のヒドロキシカルボン酸は、リンゴ酸が実用上有利であり、4官能のヒドロキシカルボン酸としては市販品が容易に、かつ低コストに入手できるところからクエン酸、酒石酸が実用的である。3官能の多価カルボン酸としては、無水トリメリット酸、トリメシン酸、プロパントリカルボン酸があげられ、4官能の多価カルボン酸としては、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸無水物等が挙げられる。これらに光学異性体が存在する場合、D体、L体、ラセミ体のいずれであっても良い。

#### 【0022】

得られる脂肪族ポリエステルの物性から、リンゴ酸、トリメチロールプロパン、グリセリンが特に好ましい。多官能成分の使

aliphatic polyester copolymer of this invention is 10,000-300,000, preferably 30,000-300,000.

Moreover unless this effect of the invention is impaired, another co-polymerization component can be introduced to the aliphatic polyester copolymer of this invention.

As another co-polymerization component, for example, polyfunctional components, such as the polyhydric alcohol of trifunctional or four organic functions, multivalent hydroxycarboxylic acid, and a multivalent carboxylic acid, are preferable from the physical property of polyester to be obtained.

As a trifunctional polyhydric-alcohol component, a trimethylol propane, glycerol, or its anhydride is typical.

As a polyhydric alcohol of four organic functions, the pentaerythritol is typical.

Trifunctional hydroxycarboxylic acid has advantageous malic acid practically.

As hydroxycarboxylic acid of four organic functions, a citric acid and tartaric acid are practical from the place which commercial goods can acquire easily and inexpensively.

As a trifunctional multivalent carboxylic acid, anhydrous trimellitic acid, a trimesic acid, and a propane tricarboxylic acid are mentioned.

As a multivalent carboxylic acid of four organic functions, a pyromellitic acid, a benzophenone tetracarboxylic-acid anhydride, a cyclopentane tetracarboxylic-acid anhydride, etc. are mentioned.

When optical isomers exist in these, any of D-form, L-form, and racemic body are sufficient.

#### 【0022】

The malic acid from the physical property of aliphatic polyester obtained, a trimethylol propane, and glycerol are especially preferable.

The using ratio of a polyfunctional component

用割合は、全脂肪族ジカルボン酸 100 モルに対し、0.001 モル以上 5 モル以下、好ましくは 0.01 モル以上 2.5 モル以下、より好ましくは 0.1 モル以上 1.0 モル以下である。多官能成分が 0.001 モルより少ないと添加効果が現れず、5 モルより多いと反応中ゲル化する可能性が増大する。

### 【0023】

また、脂肪族ポリエステル樹脂には、常法に従い、結晶核剤、滑剤、着色剤、離型剤、抗酸化剤、無機フィラー、有機フィラー、紫外線安定剤、顔料、帯電防止剤、蛍光剤、他のポリマーなど、必要に応じ添加することができる。かかるポリエステル樹脂を粒状肥料の被覆材として使用する場合は、従来の樹脂被覆肥料と同様種々の添加物を用いて肥料を溶出制御すると共に皮膜の崩壊性を高めることができる。

### 【0024】

樹脂類の添加：本発明で用いられる脂肪族ポリエステルは、従来の被覆肥料で使用される汎用性樹脂に比較して価格が高く透湿性が高いので、経済性・溶出制御性及び崩壊性を考慮して従来の汎用性樹脂等を混用して使用するのが好ましい。経済性を考慮するとポリエステル樹脂の添加割合が低いほうが好ましい。溶出制御性を考慮すると、特に溶出制御期間が長期に渡る場合は添加割合が低い方が好ましい。崩壊性を考慮すると、混

is 0.001 mols -5 mols or less (preferably 0.01 mols -2.5 mols, more preferable 0.1 mols -1.0 mols) to 100 mols of aliphatic dicarboxylic acids in total.

If a polyfunctional component is fewer than 0.001 mols, an addition effect will not appear. If more than 5 mols, possibility of gelatinizing in reaction will increase.

### [0023]

Moreover, according to a conventional method, a nucleus agent, a lubricating agent, a coloring agent, mold releasing agent, an antioxidant, an inorganic filler, an organic filler, a UV stabilizer, a pigment, an antistatic agent, a fluorescence agent, another polymer, etc. can be responded necessary, and can be added to an aliphatic polyester resin.

The disintegration of a film can be enhanced, while making the elution control of the fertilizer like the conventional resin coated fertilizer using various additives, when using such a polyester resin as a coating material of a granular fertilizer.

### [0024]

Addition of resins : Aliphatic polyester used by this invention has high price compared with the general-purpose resin used by the conventional coated fertilizer. A moisture permeability is high. It is preferable to mix and use the conventional general-purpose resin etc. by considering an economical-efficiency \* elution control and disintegration.

When considering economical efficiency, the one where the addition ratio of a polyester resin is lower is preferable.

If an elution control is considered, when particularly an elution control period will include a long time, the one where an addition ratio is lower is preferable.

When considering disintegration and the

用される他の皮膜成分が非崩壊性の場合は、添加割合が高い方が効果が高い。これらを考慮すると肥料の皮膜中の該脂肪族ポリエステルへの添加割合は、100%～1%、好ましくは90%～10%、さらに好ましくは、80%～20%の範囲である。  
(いずれも重量%)

#### [0025]

本発明で混用される樹脂類の種類は特に限定されないが、例えばポリ塩化ビニリデン、ポリオレフィン、ゴム、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、エチレン・一酸化炭素共重合体、エチレン・酢酸ビニル・一酸化炭素共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、3-ハイドロオキシ-3-アルキルプロピオン酸、ポリ-2-ハイドロオキシ-2-アルキル酢酸の樹脂類、並びにパラフィン、硬化油、固型脂肪酸、及び金属油、蜜ロウ、木ロウ、石油樹脂、ロジン等の低分子樹脂状物質から選ばれた1種もしくは2種以上を添加することができる。特に、該脂肪族ポリエステルと相溶性が良好で且つ皮膜の溶出抑制性を高めるポリオレフィン類が好ましい。添加割合に特に制限は無いが、前述したようにポリオレフィン類は一般に土中で安定なので少量が好ましい。また、溶出制御期間を長くしたい場合は、溶出抑制性の良好なポリオレフィン類の添加量を多くすることが好ま

other film component mixed is non-disintegration, the effect of the one where an addition ratio is higher is high.

When considering these, the addition ratio of this aliphatic polyester in the film of a fertilizer is in the range of 100% - 1%, preferably 90% - 10%, more preferably 80% - 20%.  
(All are weight % s)

#### [0025]

Particularly the kind of resins mixed by this invention is not limited.

However, for example, the one or more kinds selected out of the resins, such as polyvinylidene chloride, a polyolefin, rubber, an ethylene \* vinyl-acetate copolymer, polystyrene, a polymethyl methacrylate, an ethylene \* carbon-monoxide copolymer, an ethylene \* vinyl-acetate \* carbon-monoxide copolymer, an ethylene \* ethylacrylate copolymer, an ethylene \* methacrylic-acid copolymer, a 3-hydroxy-3-alkyl propionic acid, poly-2-hydroxy-2-alkyl acetic acid and a paraffin, hardened oil, a solid fatty acid, and low molecular resinoids, such as metal oil, a yellow bees wax, a Japan tailow, a petroleum resin, and rosin can be added.

Particularly, the polyolefins which has favorable compatibility with this aliphatic polyester, and enhance the elution inhibition property of a film is preferable.

There is particularly no limitation in an addition ratio.

However as mentioned above, since polyolefins are generally stable under the ground, a small amount is preferable.

Moreover, it is preferable to increase the additional amount of the favorable polyolefins of elution inhibition property to lengthen.

Moreover, another biodegradable resin may be added.

しい。また、他の生分解性樹脂を添加しても構わない。

**【0026】**

界面活性剤の添加：本発明で用いられる界面活性剤の種類は特に限定はされないが、溶出速度を速めるためには皮膜の親油性親水性と適合する界面活性剤を用いると、皮膜内での分散性と透湿性が高まるのでより効果がある。また、当然のことながら、添加量の増加に伴い溶出速度は大きくなる。

フィラーの添加：本発明で用いられるフィラーとしての粉体は特に限定されないが、それ自体が分解・劣化等する物はより好ましい。例えば、有機性のフィラー、特に尿素アルデヒド縮合物や天然物は微生物や化学変化で徐々に分解するので皮膜の崩壊を促進し好ましい。その添加量は溶出制御性を損なわない程度である。また、無機性のフィラーも微生物や化学変化で徐々に分解する物は同様である。無機性のフィラーで変化を受けないものは、それが安価な場合増量剤として有用である。その添加量は多すぎると皮膜強度が極端に低下することと溶出制御性が低下する。何れのフィラーも皮膜の連続性を阻害しない粒径、例えば膜厚の1/2以下が適当である。

**【0027】**

また、皮膜中に他の肥料成分・

**[0026]**

Addition of a surfactant : Particularly limitation is not made the kind of surfactant used by this invention.

However, if the surfactant which adapts with the lipophilic hydrophilicity of a film is used in order to speed up a dissolution rate, the dispersibility and the moisture permeability within a film will increase.

The above-mentioned effect is more expectable.

Moreover, naturally in connection with the increase in an additional amount, a dissolution rate becomes large.

Addition of a filler : Particularly the fine particle as a filler used by this invention is not limited.

However, thing with which itself makes decomposition \* deterioration etc. is more preferable.

For example, since an organic filler in particular a urea aldehyde condensate and natural product is decomposed gradually by microorganisms or chemical change, the collapse of a film is promoted. It is preferable.

The additional amount is a degree which does not impair an elution control.

Moreover, also an inorganic filler, the thing decomposed gradually by microorganisms or chemical change is similar.

That which does not receive a change among the inorganic fillers, is useful as an extender, when it is inexpensive.

If the additional amount is too much, the film strength reduces extremely. The elution control reduces.

Also any filler, the particle diameter (for example, 1/2 (below) of a film thickness) which does not obstruct the continuity of a film is suitable.

**[0027]**

Moreover, agricultural materials, such as another fertilizer component \* agrochemical \*

農薬・植物生理活性物質等の農業資材を混用しても構わない。それらの資材の皮膜中の分散位置に特に制限はない。被覆構造としては、溶出制御性を高めるために、該脂肪族ポリエステルを皮膜の外側若しくは内側に偏らせても構わない。本発明に使用される粒状肥料は特に限定されないが、溶出制御の観点から肥料成分が高く肥効が最も顕著に現れる尿素は特に好ましい。また、肥料自体に溶出制御性のあるイソブチリデンジウレア等の化合物型緩効性肥料を用いるとさらに多様な溶出制御性が得られるので好ましい。

**【0028】**

本発明肥料の被覆率は特に限定されるものでなく、経済性・溶出制御性及び崩壊性を考慮して適宜選択される。経済性を高めるためには、被覆率が低いほうが有利である。溶出制御性を高めるためには、被覆率が高いほうが有利である。皮膜崩壊性を高めるためには、非崩壊性成分の絶対量が低減するように被覆率が低いほうが有利である。これらを考慮すると、被覆される肥料の重量に対して、皮膜成分が重量で4～30%、好ましくは6～20%、さらに好ましくは8～15%の範囲である。本発明の被覆方法は特に限定されないが、使用される被覆材を溶剤に溶解又は分散して肥料に噴霧後乾燥すると均一被覆性が高くなるので好ましい。使用される溶媒は被覆材を溶解または分散させるものであれば良い。

plant bioactive substance, may be mixed in a film.

There is particularly no limitation in the dispersed position in the film of those materials.

As coating structure, in order to enhance an elution control, this aliphatic polyester may be biased at the outer side or inner side of a film.

Particularly the granular fertilizer used to this invention is not limited.

However, urea which has a high fertilizer component and shows notably fertilizer effect is especially preferable from the viewpoint of an elution control.

Moreover, if compound type slow-release fertilizers, such as the iso butylidene diurea which has an elution control in the fertilizer itself, are used, even various elution controls will be obtained. It is preferable.

**[0028]**

Particularly the coverage of this invention fertilizer is not limited. An economical-efficiency \* elution control and disintegration are considered, and it selects suitably.

In order to enhance economical efficiency, it is advantageous if a coverage is low.

In order to enhance an elution control, the one where a coverage is higher is advantageous.

In order to enhance film disintegration, the one where a coverage is lower is advantageous so that the amount of absolute of a undisintegratable component may reduce.

When considering these, a film component is in the range of 4-30%, preferably 6-20%, more preferably 8-15% by weight with respect to the weight of the fertilizer to be coated.

Particularly the coating method of this invention is not limited.

However, if the coating material used is dissolved or dispersed to a solvent and it dries after spraying in a fertilizer, homogeneous coating property will become higher. It is preferable.

What is sufficient is just for the solvent used to dissolve or disperse a coating material.

【0029】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これら実施例に限定されるものではない。なお、以下の例における特性値は、次の方法により測定した。

(1) 数平均分子量 ( $M_n$ ) ; GPC法によって測定した。サンプルをクロロホルムに溶解し、東ソー社製GPC HLC-8020を用いてポリスチレン換算により測定した。カラムはPLgel-10 $\mu$ -MIXを使用した。

(2) ポリマー組成 ;  $^1\text{H-NMR}$ 法により、得られたスペクトルの面積比により組成を計算した。

(3) 熱的性質 ; DSC法 (昇温速度16 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で窒素下で測定) により融点を求めた。  
樹脂の製造

【0030】

## 【例1】

攪拌装置、窒素導入管、加熱装置、温度計、助剤添加口を備えた容量30リットルの反応容器に、コハク酸を13.7kg、1,4-ブタンジオールを11.6リットル、酸化ゲルマニウムをあらかじめ1重量%溶解させた90%DL乳酸水溶液0.6

[0029]

## [Example]

Hereafter, an Example specifically demonstrates this invention.

However, this invention is not limited to these Examples, unless the essential point is exceeded.

In addition, the characteristics value in the following examples was measured by the following method.

(1) average molecular weight ( $M_n$ ); It measured by GPC method.

A sample is dissolved in chloroform. Using GPC HLC-8020 made in the Tosoh Corp. company, it measured by polystyrene conversion.

The column used PLgel-10 micro--MIX.

(2) Polymer composition;

The composition was calculated by the area ratio of the spectrum obtained by  $^1\text{H-NMR}$  method.

(3) Thermal property;

The melting point was calculated by DSC method (it measures under nitrogen by temperature-increase-rate 16 degrees-Celsius/min).

Production of a resin

[0030]

## [Example 1]

In a 30-liter reaction container equipped with a stirring apparatus, a nitrogen inlet tube, a heating apparatus, the thermometer, and an adjuvant addition mouth, succinic acid 13.7kg, 1,4-butanediol 11.6 liter, and 0.67kg of 90% DL lactic-acid aqueous solution to dissolve a germanium oxide in an amount of 1weight% beforehand were prepared.

Nitrogen gas is introduced the container

7 kg を仕込んだ。容器内容物を攪拌下、窒素ガスを導入し、窒素ガス雰囲気下 180℃ に昇温し、この温度で 30 分間反応させたあと、220℃ に昇温し、15 分反応させた。引き続き温度を 230℃ とし、0.5 mmHg の減圧下において 2 時間重合を行った。得られたポリエステル (A1) の Mn は、65,900 であった。また融点は 108℃ であった。さらに、<sup>1</sup>H-NMR によるポリマー組成は、乳酸単位 3.2 モル%、コハク酸単位 48.2 モル%、1,4-ブタンジオール単位 48.7 モル% であった。

【0031】

## 【例 2】

攪拌装置、窒素導入管、加熱装置、温度計、助剤添加口を備えた容量 300 ml の反応容器に、コハク酸を 118.1 g、1,4-ブタンジオールを 99.1 g、酸化ゲルマニウムをあらかじめ 1 重量% 溶解させた 90% DL 乳酸水溶液 6.3 g、結晶核剤としてスーパータルク SG95 を 0.2 g 仕込んだ。容器内容物を攪拌下、窒素ガスを導入し、180℃ にて 30 分間反応させたあと、220℃ に昇温し、30 分反応させた。引き続き温度を 220℃ とし、0.5 mmHg の減圧下において 4 時間重合を行った。得られたポリエステル (A2) の Mn は、66,800 であった。また融点は 108℃ であった。さ

contents while stirring.

It raises temperature to nitrogen gas atmosphere 180 degrees-Celsius.

After making 30 minutes react at this temperature, it raises temperature to 220 degrees-Celsius.

It was made to react for 15 minutes.

Then, temperature is made into 230 degrees-Celsius.

In under reduced pressure of 0.5 mmHg, polymerization was done for 2 hours.

Mn of obtained polyester (A1) was 65,900.

Moreover the melting point was 108 degrees-Celsius.

Furthermore, the polymer composition by <sup>1</sup>H-NMR was 3.2 mol% of lactic-acid units. It was 48.2 mol% of succinic-acid units. It was 48.7 mol% of 1,4- butanediol units.

【0031】

## 【Example 2】

In a 300 ml reaction container equipped with a stirring apparatus, the nitrogen inlet tube, the heating apparatus, the thermometer, and the adjuvant addition mouth, succinic acid 118.1g, 1,4- butanediol 99.1g, 6.3g of 90% DL lactic-acid aqueous solution to dissolve a germanium oxide in an amount of 1weight% beforehand, and 0.2g of the super talc SG95 as a nucleus agent were prepared.

Nitrogen gas is introduced the container contents while stirring.

After making 30 minutes react by 180 degrees-Celsius, it raises temperature to 220 degrees-Celsius.

It was made to react for 30 minutes.

Then, temperature is made into 220 degrees-Celsius.

In under reduced pressure of 0.5 mmHg, polymerization was done for 4 hours.

Mn of obtained polyester (A2) was 66,800.

Moreover the melting point was 108 degrees-Celsius.

Furthermore, the polymer composition by <sup>1</sup>H-



らに、 $^1\text{H}$ -NMRによるポリマー組成は、乳酸単位 3.1 モル%、コハク酸単位 48.0 モル%、1,4-ブタンジオール単位 48.9 モル%であった。

NMR was 3.1 mol% of lactic-acid units. It was 48.0 mol% of succinic-acid units. It was 48.9 mol% of 1,4- butanediol units.

【0032】

[0032]

## 【例3】

例2で使用したのと同じ反応容器に、コハク酸を 112.2 g、アジピン酸を 7.3 g、1,4-ブタンジオールを 103.1 g、酸化ゲルマニウムをあらかじめ 1 重量%溶解させた 90% DL 乳酸水溶液 6.3 g を仕込んだ。容器内容物を攪拌下、窒素ガスを導入し、180℃にて 30 分間反応させたあと、220℃に昇温し、30 分反応させた。引き続いて温度を 220℃とし、0.5 mmHg の減圧下において 4 時間重合を行った。得られたポリエステル (A3) の Mn は、72,300 であった。また融点は 105℃ であった。さらに、 $^1\text{H}$ -NMR によるポリマー組成は、乳酸単位 4.0 モル%、コハク酸単位 45.1 モル%、アジピン酸単位 2.7 モル%、1,4-ブタンジオール単位 48.2 モル%であった。

## [Example 3]

In the same reaction container as having used in Example 2, succinic acid 112.2g, adipic acid 7.3g, 1,4- butanediol 103.1g, and 6.3g of 90% DL lactic-acid aqueous solution to dissolve a germanium oxide in an amount of 1weight% beforehand were prepared.

Nitrogen gas is introduced the container contents while stirring.

After making 30 minutes react by 180 degrees-Celsius, it raises temperature to 220 degrees-Celsius.

It was made to react for 30 minutes.

Temperature is succeedingly made into 220 degrees-Celsius.

In under reduced pressure of 0.5 mmHg, polymerization was done for 4 hours.

Mn of obtained polyester (A3) was 72,300.

Moreover the melting point was 105 degrees-Celsius.

Furthermore, the polymer composition by  $^1\text{H}$ -NMR was 4.0 mol% of lactic-acid units. It was 45.1 mol% of succinic-acid units. It was 2.7 mol% of adipic-acid units. It was 48.2 mol% of 1,4- butanediol units.

【0033】

[0033]

## 【例4】

例2で使用したのと同じ反応容器に、コハク酸を 106.3 g、アジピン酸を 14.6 g、1,

## [Example 4]

In the same reaction container as having used in Example 2, succinic acid 106.3g, adipic acid 14.6g, 1,4- butanediol 99.1g, and 6.3g of 90% DL lactic-acid aqueous solution to

4-ブタンジオールを99.1 g、酸化ゲルマニウムをあらかじめ1重量%溶解させた90% DL乳酸水溶液6.3 gを仕込んだ。容器内容物を攪拌下、窒素ガスを導入し、180℃にて30分間反応させたあと、220℃に昇温し、30分反応させた。引き続いて温度を220℃とし、0.5 mmHgの減圧下において4時間重合を行った。得られたポリエステル(A4)のMnは、72,800であった。また融点は100℃であった。さらに、<sup>1</sup>H-NMRによるポリマー組成は、乳酸単位3.3モル%、コハク酸単位43.4モル%、アジピン酸単位48.6モル%であった。

【0034】

## 【例5】

例1で使用したのと同じ反応容器に、コハク酸を11.6 kg、アジピン酸を2.6 kg、1,4-ブタンジオールを12.0 リットル、酸化ゲルマニウムをあらかじめ1重量%溶解させた90% DL乳酸水溶液0.67 kgを仕込んだ。容器内容物を攪拌下、窒素ガスを導入し、窒素ガス雰囲気下180℃に昇温し、この温度で30分間反応させたあと、220℃に昇温し、15分反応させた。引き続いて温度を230℃とし、0.5 mmHgの減圧下において2時間重合を行った。得られたポリエ

dissolve a germanium oxide in an amount of 1weight% beforehand were prepared.

Nitrogen gas is introduced the container contents while stirring.

After making 30 minutes react by 180 degrees-Celsius, it raises temperature to 220 degrees-Celsius.

It was made to react for 30 minutes.

Temperature is succeedingly made into 220 degrees-Celsius.

In under reduced pressure of 0.5 mmHg, polymerization was done for 4 hours.

Mn of obtained polyester (A4) was 72,800.

Moreover the melting point was 100 degrees-Celsius.

Furthermore, the polymer composition by <sup>1</sup>H-NMR was 3.3 mol% of lactic-acid units. It was 43.4 mol% of succinic-acid units. It was 48.6 mol% of adipic-acid units. It was 48.6 mol% of 1,4- butanediol units.

[0034]

## [Example 5]

In the same reaction container as having used in Example 1, succinic acid 11.6kg, adipic acid 2.6kg, 1,4- butanediol 12.0 liter, and 0.67kg of 90% DL lactic-acid aqueous solution to dissolve a germanium oxide in an amount of 1weight% beforehand were prepared.

Nitrogen gas is introduced the container contents while stirring.

It raises temperature to nitrogen gas atmosphere 180 degrees-Celsius.

After making 30 minutes react at this temperature, it raises temperature to 220 degrees-Celsius.

It was made to react for 15 minutes.

Temperature is succeedingly made into 230 degrees-Celsius.

In under reduced pressure of 0.5 mmHg, polymerization was done for 2 hours.

ステル (A5) のMnは、68,200であった。また融点は95℃であった。さらに、<sup>1</sup>H-NMRによるポリマー組成は、乳酸単位2.8モル%、コハク酸単位40.8モル%、アジピン酸単位7.5モル%、1,4-ブタンジオール単位48.9モル%であった。

Mn of obtained polyester (A5) was 68,200. Moreover the melting point was 95 degrees-Celsius.

Furthermore, the polymer composition by <sup>1</sup>H-NMR was 2.8 mol% of lactic-acid units. It was 40.8 mol% of succinic-acid units. It was 7.5 mol% of adipic-acid units. It was 48.9 mol% of 1,4-butanediol units.

## 【0035】

## [0035]

## 【例6】

例2で使用したのと同じ反応容器に、コハク酸を118.1g、1,4-ブタンジオールを99.1g、DLリンゴ酸0.4g、酸化ゲルマニウムをあらかじめ1重量%溶解させた90%DL乳酸水溶液6.3gを仕込んだ。容器内容物を攪拌下、窒素ガスを導入し、180℃にて30分間反応させたあと、220℃に昇温し、30分反応させた。引き続き温度を220℃とし、0.5mmHgの減圧下において4時間重合を行った。得られたポリエステル(A6)のMnは、73,400であった。また融点は110℃であった。

## [Example 6]

In the same reaction container as having used in Example 2, succinic acid 118.1g, 1,4-butanediol 99.1g, 0.4g of DL malic acid, and 6.3g of 90% DL lactic-acid aqueous solution to dissolve a germanium oxide in an amount of 1weight% beforehand were prepared.

Nitrogen gas is introduced the container contents while stirring.

After making 30 minutes react by 180 degrees-Celsius, it raises temperature to 220 degrees-Celsius.

It was made to react for 30 minutes. Temperature is succeedingly made into 220 degrees-Celsius.

In under reduced pressure of 0.5 mmHg, polymerization was done for 4 hours.

Mn of obtained polyester (A6) was 73,400.

Moreover the melting point was 110 degrees-Celsius.

## 【0036】

## [0036]

## 【例7】

例2で使用したのと同じ反応容器に、コハク酸を118.1g、1,4-ブタンジオールを103.1g、酸化ゲルマニウムをあらかじめ1重量%溶解させた90%DL乳酸水溶液6.3g、

## [Example 7]

In the same reaction container as having used in Example 2, succinic acid 118.1g. It is 1,4-butanediol 103.1g. 6.3g of 90% DL lactic-acid aqueous solution to make dissolve a germanium oxide in which 1weight% beforehand, and 5.7g of (epsilon)-caprolactones were prepared.

ε-カプロラク톤 5.7 g を仕込んだ。容器内容物を攪拌下、窒素ガスを導入し、180℃にて30分間反応させたあと、220℃に昇温し、30分反応させた。引き続いて温度を220℃とし、0.5 mmHg の減圧下において4時間重合を行った。得られたポリエステル (A7) のMnは、69,700であった。また融点は107℃であった。さらに、<sup>1</sup>H-NMRによるポリマー組成は、乳酸単位3.3モル%、コハク酸単位45.7モル%、1,4-ブタンジオール単位47.6モル%、6-ヒドロキシカプロン酸単位2.7モル%であった。

【0037】

## 【例8】

例2で使用したのと同じ反応容器に、コハク酸を118.1g、エチレングリコールを68.3g、酸化ゲルマニウムをあらかじめ1重量%溶解させた90% DL乳酸水溶液6.3gを仕込んだ。容器内容物を攪拌下、窒素ガスを導入し、180℃にて30分間反応させたあと、220℃に昇温し、30分反応させた。引き続いて温度を220℃とし、0.5 mmHg の減圧下において4時間重合を行った。得られたポリエステル (A8) のMnは、42,300であった。また融点は103℃であった。さらに、<sup>1</sup>H-NMRによるポリマー組成は、乳酸単位3.1モル%、コハク酸単位48.

Nitrogen gas is introduced the container contents while stirring.

After making 30 minutes react by 180 degrees-Celsius, it raises temperature to 220 degrees-Celsius.

It was made to react for 30 minutes.

Temperature is succeedingly made into 220 degrees-Celsius.

In under reduced pressure of 0.5 mmHg, polymerization was done for 4 hours.

Mn of obtained polyester (A7) was 69,700.

Moreover the melting point was 107 degrees-Celsius.

Furthermore, the polymer composition by <sup>1</sup>H-NMR was 3.3 mol% of lactic-acid units. It was 45.7 mol% of succinic-acid units. It was 47.6 mol% of 1,4- butanediol units. It was 2.7 mol% of 6- hydroxy caproic-acid units.

[0037]

## [Example 8]

in the same reaction container as having used in Example 2, succinic acid 118.1g, ethylene glycol 68.3g, and 6.3g of 90% DL lactic-acid aqueous solution to dissolve a germanium oxide in which 1weight% beforehand were prepared.

Nitrogen gas is introduced the container contents while stirring.

After making 30 minutes react by 180 degrees-Celsius, it raises temperature to 220 degrees-Celsius.

It was made to react for 30 minutes.

Temperature is succeedingly made into 220 degrees-Celsius.

In under reduced pressure of 0.5 mmHg, polymerization was done for 4 hours.

Mn of obtained polyester (A8) was 42,300.

Moreover the melting point was 103 degrees-Celsius.

Furthermore, the polymer composition by <sup>1</sup>H-NMR was 3.1 mol% of lactic-acid units. It was 48.0 mol% of succinic-acid units. It was 48.9

0 モル%、エチレングリコール mol% of ethylene-glycol units.  
単位 48. 9 モル%であった。

## 【0038】

## [0038]

【脂肪族ポリエステルが生分解性試験】

供試材料：例1～例8で得られた8種の脂肪族ポリエステル。

対照としてポリエチレン (d = 0.918、MFR = 22) を用いた。

前処理：圧力プレス機にてフィルム化 (2 cm × 2 cm × 300 μm、約130 mg)

土中埋設試験法；

供試土壌：黒ボク土 (三菱化学実験圃場より採取)

水分：最大容水量の65%、一週間毎に調湿あり

温度等：暗所静置で30℃一定

サンプリング法：土壌埋設後一カ月毎にフィルムを抜き出し評価後再埋設

反復数：一種毎に2

評価項目：重量測定し、下記式に従い重量残存率を求めた。

重量残存率 (%) =  $W_A / W_o \times 100$

$W_o$ ：埋設前重量

$W_A$ ：拔出時重量

## 【0039】

結果を図1に示した。図1から明らかなように、本発明の脂肪族ポリエステルは、3カ月での重量減少率つまり分解率が約5～40%と幅広い分解性を有する。以下に、分解率が最小であったA1と最大であったA5につき被覆検討を実施した。

**[A biodegradable test of aliphatic polyester]**

Test material : 8 sorts of aliphatic polyester obtained in the examples 1- 8.

Polyethylene (d= 0.918, MFR=22) was used as a control.

Pretreatment : It makes film by the pressure press (2.2 cms \* cm\*300 micrometer, about 130 mg).

under-ground embedding test method;

Test soil : Kuroboku soil (it collects from a Mitsubishi-Chemical experiment field)

Moisture : 65% of a maximum water capacity

Humidity control every 1 week.

Temperature etc. : Constant at 30 degrees-Celsius in a dark-place still-standing.

Sampling method : It is a film a pulling-out every one month after soil embedding. It re-embeds after evaluation.

The number of repetition : 2 for each one type.

Evaluation item : The gravimetry was made and it calculated weight persistence according to the following formula.

Weight persistence (%) =  $W_A / W_o \times 100$

$W_o$ : weight before embedding

$W_A$ : The time weight of a pulling out

## [0039]

The result was shown in Figure 1.

From Figure 1, Aliphatic polyester of this invention has a decomposability with weight percentage-reduction, in other words decomposition ratio in 3 months, as wide as about 5-40%.

Below, coating examination was implemented about A1 whose decomposition ratio was the minimum, and A5 which was the maximum.

【0040】

## 【例9】

(i) 被覆肥料の製造  
 下記組成の樹脂のトリクロロエチレン溶液（濃度 5 w/w%）  
 2 kg を粒径 2～4 mm の尿素粒 1 kg に噴流層式コーティング装置（図 3）を用い風温 100℃、風量 120 m<sup>3</sup>/時間でコーティングし、被覆率 10%（対尿素）の粒状肥料を得た。  
 被膜組成：PE/A1 = 5/5、8/2  
 （重量） PE/A5 = 5/5、8/2  
 PE = 10（比較例）  
 A1、A5 は上記製造例で得られた脂肪族ポリエステル  
 PE：ポリエチレン（d = 0.918、MFR = 22）  
 (ii) 被覆肥料の溶出特性評価（畑条件）  
 最大容水量の 65% の水を含有する黒ボク土壤中に、(i) で製造した被覆肥料を 100 mg N / 100 g 乾土の割合で混入し、25℃で静置後、経時的に土壤中から、無機態窒素を抽出し定量した。なお、供試被覆肥料の被膜組成は PE/A1 = 8/2 及び PE/A5 = 8/2 である。

【0041】

結果を図 2 に示した。図 2 から明らかな様に、本発明の被覆肥料の溶出速度は、100 日で約 50% 以下であり十分な溶出制御性が認められた。

[0040]

## [Example 9]

(i) Manufacture of a coated fertilizer  
 1kg of urea grains with a particle diameter of 2-4 mm is coated with 2kg (concentration of 5 w/w%) of the trichloroethylene solutions of the resin of the following composition, using a spouted-bed -type coating device (Figure 3), at an air-temperature 100 degrees-Celsius and an air-quantity 120m<sup>3</sup>/hour.

The granular fertilizer of 10% of coverages (pair urea) was obtained.

Film composition : PE/A1=5/5, 8/2

(Weight) PE/A5=5/5, 8/2

PE=10 (Comparative Example)

A1 and A5 are aliphatic polyester obtained by the above manufacture example.

PE: Polyethylene (d= 0.918, MFR=22)

(ii) Elution characteristics evaluation of a coated fertilizer (field conditions)

To the inside of the black soil containing 65% of water of a maximum water capacity, the coated fertilizer produced by (i) is mixed at a ratio of 100 mgN/100g dry soil.

After standing by 25 degrees-Celsius, inorganic-state nitrogen is extracted out of soil over time. It assayed.

In addition, the film compositions of a test coated fertilizer are PE/A1=8/2, and PE/A5=8/2.

[0041]

The result was shown in Figure 2.

Clearly from Figure 2, the dissolution rate of the coated fertilizer of this invention will be about 50 % or less in 100 days, and sufficient elution control observed.

(iii) A biodegradable test of a coated-fertilizer

(iii)被覆肥料皮膜の生分解性試験

各肥料に1 mm φの穴を開け、水洗して尿素を流し出し、得られた皮膜を乾燥し、供試皮膜を得た。水分量を最大容水量の65%に維持した黒ボク土中に供試皮膜を各20粒(40~50 mg) / 50 g 乾土の割合で埋設し、30℃で暗所に1ヵ月静置した後、皮膜を土と分離し、下式に従い重量減少率を求めた。結果を表1に示す。

$$\text{重量残存率 (\%)} = (W_o - W_B) / W_o \times 100$$

$W_o$  : 埋設前重量

$W_B$  : 1ヵ月後重量

film

A 1 mm (phi) hole is opened in each fertilizer. It washes in water and pouring urea is started. The obtained film was dried and the test film was obtained.

A test film is embedded under the black ground which maintained the moisture content to 65% of the maximum water capacity, at a ratio of 20 grains (40-50 mg) / 50g dry soil.

After standing for 1 month to a dark place by 30 degrees-Celsius, a film is separated with the ground.

It calculated the weight percentage reduction according to the following expression.

A result is shown in Table 1.

$$\text{Weight persistence (\%)} = (W_o - W_B) / W_o \times 100$$

$W_o$ : weight before embedding

$W_B$ : weight after 1 month

【0042】

[0042]

【表1】

[Table 1]

脂肪族ポリエステル系被覆肥料皮膜の土中重量変化

皮膜種	一ヵ月後の重量減少率 (%)
PE=10	0.3
PE/A1=8/2 5/5	0.8 1.5
PE/A5=8/2 5/5	0.9 5.3

The change in the weight of aliphatic polyester-based coated fertilizer coating film under the ground

Coating kind, Reduction in weight after one month

## 【0043】

表から明らかなように、本発明で得られた被覆肥料の皮膜の重量減少率は、比較例に比べて明らかに高く、崩壊性に優れている。

## [0043]

clearly from the table, the weight percentage reduction of the film of the coated fertilizer obtained by this invention is clearly high, and is excellent in disintegration compared with Comparative Example.

## 【0044】

## 【発明の効果】

上記したように、該脂肪族ポリエステル有効成分とする皮膜によって被覆された本発明の肥料は、溶出制御性が高く、且つ皮膜の崩壊性が高く従来の被覆肥料と比較して優れた肥料である。

## [0044]

## [EFFECT OF THE INVENTION]

As described above, the fertilizer of this invention coated with the film which uses this aliphatic polyester as an active ingredient has a high elution control, and its disintegration of a film is high. It is the fertilizer which was excellent compared with the conventional coated fertilizer.

## 【図面の簡単な説明】

## [BRIEF EXPLANATION OF DRAWINGS]

## 【図1】

本発明に使用する脂肪族ポリエステル分解性試験結果を示す図。

## [FIGURE 1]

The figure showing the test result of the decomposability of aliphatic polyester used to this invention.

## 【図2】

本発明の被覆肥料の畑条件溶出パターンを示す図。

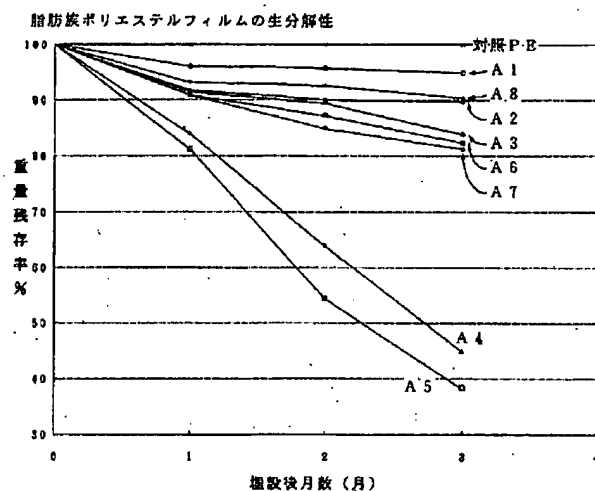
## [FIGURE 2]

The figure showing the field condition elution pattern of the coated fertilizer of this invention.

## 【図1】

## [FIGURE 1]





Biodegradability of aliphatic polyester film

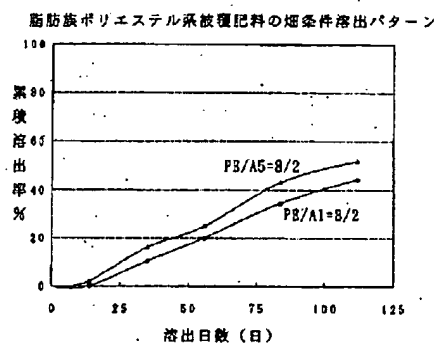
Vertical axis: weight residual ratio

Horizontal axis: Time (month) after embedding

PE: control

【図 2】

[FIGURE 2]



The field condition elution pattern of the aliphatic polyester film coated fertilizer

Vertical axis: cumulative elution ratio

Horizontal axis: elution time (day)